

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XIX.

I. Ueber die Aenderung des Volumens und des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck; von G. Quincke.

(Die Resultate dieser Untersuchungen wurden der k. Acad. d. Wiss. zu Berlin mitgetheilt den 5. April 1883.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—5.)

1. Um die Comprimirbarkeit von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit in einem mit verticaler Capillarröhre versehenen Glasgefasse unter die Glocke der Luftpumpe gebracht und die scheinbare Volumenabnahme gemessen, welche einer bestimmten, mit einem Quecksilbermanometer gemessenen Zunahme des Luftdruckes entsprach.

Gewöhnlich benutzte ich Kugeln aus Flintglas oder Thüringer Glas mit angeschmolzenen Capillarröhren, in einzelnen Fällen ein cylinderförmiges Gefäss aus Thüringer Glas mit trichterförmiger Oeffnung, in welche eine Capillarröhre eingeschliffen war. Die Glasgefasse standen in einem Blechbecher mit Eiswasser oder mit Wasser von konstanter Zimmertemperatur, ähnlich wie bei den in meinen Untersuchungen über electrische Ausdehnung¹⁾ beschriebenen Apparaten, nur dass jetzt die eingeschmolzenen Platindrähte fehlten.

Die Volumenänderung Δv wurde an einem Spiegelglasstreifen mit eingeätzter Millimetertheilung beobachtet, der durch zwei Kautschukringe auf der Capillarröhre befestigt war. Das einem Röhrenstück von 1 mm Länge entsprechende Volumen war durch Wägung eines Quecksilberfadens von bekannter Länge bestimmt.²⁾ Das Volumen v der Glaskugel

1) Quincke, Wied. Ann. 10. Taf. II Fig. 1 a u. 1 b oder Fig. 17. 1880.

2) Quincke, Wied. Ann. 10. p. 166. 1880.

wurde durch Wägung des leeren und des mit Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht gefüllten Apparates gefunden.

Die Druckänderung wurde an einer *U*-förmigen mit Quecksilber gefüllten Glasmöhre gemessen, deren verticale Schenkel von 1000 mm Länge und 10 mm Durchmesser eingetigte Millimetertheilungen trugen.

Als Druckänderung p ist in den folgenden Tabellen der in Millimetern gemessene und auf 0° reducirete Höhenunterschied der Quecksilberkuppen in beiden Manometerschenkeln gegeben, indem die Druckänderung vernachlässigt wurde, welche dem Steigen oder Sinken der Flüssigkeitskuppe in der Capillarröhre entsprach.

Als Glocke der Luftpumpe diente ein Cylinder aus starkem Glase von 660 mm Höhe und 100 mm Durchmesser mit abgeschliffenen Rändern, der direct auf den Teller der Luftpumpe aufgesetzt wurde. Derselbe war oben durch eine aufgeschliffene Messingplatte und ein dickwandiges Kautschukrohr mit dem Quecksilbermanometer verbunden. Der ursprüngliche Luftdruck konnte durch Oeffnen des Dreiweghahnes des Luftpumpentellers hergestellt werden.

Man kann die Volumenzunahme der Flüssigkeit bei Abnahme des Luftdruckes oder die Volumenabnahme der Flüssigkeit bei Zunahme des Luftdruckes bestimmen. Ich habe das letztere vorgezogen, weil das Zulassen der Luft weniger Zeit als das Auspumpen erfordert, also auch die Fehler geringer sind, welche von kleinen Schwankungen der Temperatur und den dadurch bedingten Schwankungen der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr herrühren.

Da das Glas, ebenso wie die Flüssigkeiten, nur in geringerem Grade sein Volumen verkleinert, wenn der Druck zunimmt, so wird die Volumenabnahme der Flüssigkeit ein Sinken, die Volumenabnahme des Glases ein Steigen der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr hervorrufen. Der Unterschied beider Wirkungen ist die beobachtete Volumenabnahme Δv , welche das in der hohlen Glaskugel enthaltene Flüssigkeitsvolumen v bei der Druckzunahme p zeigt.

Nennt man μ die wirkliche, δ die scheinbare Abnahme

der Volumeneinheit der Flüssigkeit, k die Abnahme der Volumeneinheit des Glases, welche einer Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre entsprechen, so ist:

$$(1) \quad \delta = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{p}, \quad u = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{p} + k.$$

Die Bestimmung der Grösse k ist wegen der ungleichförmigen Elasticität des Glases mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft, und in ihr liegt die Unsicherheit derartiger Bestimmungen der Compressibilität μ der Flüssigkeiten.

Schon Regnault¹⁾ und Grassi²⁾ haben diesen Uebelstand hervorgehoben, und ich selbst werde an einer anderen Stelle noch ausführlicher zeigen, welchen Schwankungen die Grösse k bei aus Glas geblasenen Apparaten unterworfen ist. Die bei Bestimmung der Temperatur mit einem Quecksilberthermometer auftretenden Schwierigkeiten, die in einer allmählichen Volumenänderung des Quecksilbergefäßes zu suchen sind³⁾, machen diese Bestimmungen der Compressibilität ebenfalls ungenau.

Einem durchschnittlichen Werthe des Elasticitätscoëfficienten des Glases:

$$E = 5300 \frac{\text{Kilogramm}}{\text{Quadratmillimeter}}$$

würde, da die Druckzunahme Δp um eine Atmosphäre gleich einer Druckzunahme um 0,01034 kg auf 1 qmm ist, theoretisch entsprechen:

$$k = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta p}{E} = \frac{0,01550}{E} = 0,000\,002\,92,$$

während die Beobachtung beträchtlich grössere Werthe ergiebt. Da die Abweichungen bei dünnwandigen Kugeln besonders stark waren, so habe ich für diese Versuche über die Compressibilität der Flüssigkeiten meist Glaskugeln mit 0,5 bis 1 mm dicken Wänden und einem Volumen von 50 bis 90 ccm benutzt.

1) Regnault, Mém. de l'Institut. 21. p. 456. 1847.

2) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 439. 1851.

3) J. Pernet, l'Influence de la variation des points fixes des thermomètres à mercure. Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures. I. 2. B. p. 18. sqq. Paris 1881.

Bei einem Apparate aus Thüringer Glas mit Capillarrohr von 0,715 mm Durchmesser und einer Kugel, welche 87,86 gr Wasser bei 18,2° C. fasste, erhielt ich für ausgekochtes Wasser folgende Resultate.

I. Abnahme der Volumeneinheit durch hydrostatischen Druck.

Ausgekochtes Wasser.

Kugel aus Thüringer Glas Nr. 66.

Druckzunahme μ	Volumenabnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumenabnahme für 1 Atmosphäre $\frac{760}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$
bei 0°			
mm	Vol.		Vol.
389,6	25,38	0,06502	49,41
317,5	19,67	6196	47,10
232,8	14,35	6166	46,84
125,4	7,27	5837	44,37
Mittel			46,98
bei 22,93°			
mm	Vol.		Vol.
388,9	21,64	0,05564	48,27
318,9	17,53	5498	41,78
236,2	13,57	5744	48,65
129,2	6,68	5309	40,34
Mittel			42,26

Nimmt man $k \cdot 10^6 = 2,92$ Vol., so würde bei einer Druckzunahme um eine Atmosphäre Wasser sein Volumen verkleinern um μ Milliontel des ursprünglichen Volumens oder:

$$\mu \cdot 10^6 = 46,93 \text{ Vol.} + 2,92 \text{ Vol.} = 49,85 \text{ Vol. bei } 0^\circ,$$

$$42,26 \text{ Vol.} + 2,92 \text{ Vol.} = 45,18 \text{ Vol. bei } 22,93^\circ,$$

während die Versuche von Grassi¹⁾ für dieselben Temperaturen 50,3 Vol. resp. 45,80 Vol. ergeben.

Nimmt man die Grassi'sche Bestimmung, welche das Mittel einer grösseren Anzahl von Versuchsreihen ist, als richtig an, so würde:

$k \cdot 10^6 = 50,30 \text{ Vol.} - 46,93 \text{ Vol.} = 3,37 \text{ Vol.}$
sein. Diesen Werth von k , der also nur um 0,45 Milliontel

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) 31. p. 477. 1851.

des Volumens von dem theoretischen Werthe 2,92 Vol. abweicht, habe ich als den richtigen Werth des betreffenden Apparates Nr. 66 angenommen bei Berechnung der Compressibilität der verschiedenen mit ihm untersuchten Flüssigkeiten (Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol, Aether) mit Hülfe der Gleichung (1).

Für das cylinderförmige Gefäss aus Thüringer Glas mit eingeschliffener Capillarröhre fand ich mit derselben Methode:

$$k \cdot 10^6 = 2,46.$$

Bei den in Flintglaskugeln untersuchten Flüssigkeiten wurde der aus vielen Beobachtungen folgende Mittelwerth:

$$k \cdot 10^6 = 4,67$$

zur Berechnung der Compressibilität μ benutzt.

Die Flüssigkeiten waren so rein, wie sie im Handel zu haben waren. Die in ihnen absorbierte Luft wurde durch Auskochen oder längere Behandlung im luftverdünnten Raume möglichst entfernt.

Das Glycerin wurde bei einem Drucke von 130 mm Quecksilber $\frac{5}{4}$ Stunden lang in einem Oelbade auf 200° erhitzt, erkaltet in den Apparat mit eingeschliffener Capillarröhre gebracht und die mit ausgekochtem Wasser gefüllte Capillarröhre dann aufgesetzt, um die von der Reibung der zähen Flüssigkeit im Inneren der Capillarröhre herrührenden Fehler zu vermeiden.

Im Folgenden sind die Resultate der Versuche zusammengestellt. Jede Zahl ist das Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Messungen.

Die dritte, resp. sechste Spalte enthalten die Quotienten der Zahlen der ersten und zweiten, resp. der vierten und fünften Spalte. Diese Quotienten müssten constant sein, wenn das Volumen genau proportional dem Druck abnähme. In der That sind diese Quotienten nahezu constant, wenn auch eine Neigung, mit wachsendem Druck zuzunehmen, sich erkennen lässt. Unter den horizontalen Strichen stehen die arithmetischen Mittel der Quotienten oder die mittlere Volumenabnahme in Milliontel des ursprünglichen Volumens, welche einer Zunahme des Druckes um 1 mm Quecksilber entspricht.

II. Abnahme der Volumeneinheit durch hydrostatischen Druck.

Druckzunahme p	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Druckzunahme p	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$
Glycerin					
mm	Vol.	bei 0°	mm	Vol.	bei 19,0°
308,8	9,824	0,03186	307,0	9,738	0,03173
246,7	7,615	3087	206,1	6,189	3003
185,1	5,025	2715	138,3	3,821	2763
99,4	2,982	2999			Mittel 0,02979
		Mittel 0,02997			
Rüböl					
mm	Vol.	bei 0°	mm	Vol.	bei 17,8°
271,0	15,64	0,05773	540,2	88,87	0,07195
230,2	13,12	5699	465,7	83,04	7093
165,7	8,99	5425	398,2	28,15	7166
131,3	7,78	5920	284,6	19,59	6884
		Mittel 0,05704	175,3	12,05	6874
					Mittel 0,07042
Mandelöl.					
mm	Vol.	bei 0°	mm	Vol.	bei 19,68°
295,9	16,03	0,05490	280,5	19,42	0,06923
241,1	13,36	5542	174,0	12,37	7109
208,8	12,63	6049	114,8	7,73	6738
177,1	9,72	5487			Mittel 0,06923
138,2	8,75	6328			
96,5	5,84	5539			
		Mittel 0,05729			
Olivenöl					
mm	Vol.	bei 0°	mm	Vol.	bei 18,3°
304,6	18,49	0,06070	416,3	31,19	0,07497
248,3	14,25	5740	314,0	23,54	7427
180,3	10,46	5803	199,5	15,50	7776
100,8	5,55	5507	110,3	8,10	7341
		Mittel 0,05780			Mittel 0,07510
Schwefelkohlenstoff					
mm	Vol.	bei 0°	mm	Vol.	bei 17°
309,6	20,04	0,06474	411,2	32,38	0,07874
216,2	13,70	6386	295,6	23,05	7800
188,5	11,74	6397	166,8	13,63	8172
144,8	9,41	6501			Mittel 0,07949
103,3	6,64	6484			
54,8	3,69	6738			
		Mittel 0,06480			

Druck- zunahme <i>p</i>	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Druck- zunahme <i>p</i>	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$
Terpentinöl.					
bei 0°			bei 18,56°		
mm	Vol.		mm	Vol.	
280,3	20,43	0,07286	289,8	29,10	0,10040
242,1	16,64	6874	190,9	18,66	9774
174,8	11,60	6637	124,6	11,84	9107
136,8	9,58	7031			Mittel 0,09640
95,0	6,96	7326			
51,7	3,66	7071			
Mittel 0,07038					
Benzol aus Benzoësäure.					
bei 6°			bei 16,78°		
mm	Vol.		mm	Vol.	
455,8	84,16	0,07494	542,7	45,68	0,08418
324,8	25,16	7745	415,3	34,57	8326
241,6	17,70	7323	315,4	25,52	8089
131,0	9,80	7096	200,0	16,19	8095
Mittel 0,07414			108,0	9,01	8343
Mittel 0,08254					
Benzol aus Steinkohlentheer.					
bei 0°			bei 16,08°		
mm	Vol.		mm	Vol.	
499,7	85,58	0,07122	495,9	39,85	0,08035
389,2	28,02	7201	388,3	31,43	8095
326,0	23,93	7342	311,2	24,45	7857
238,5	17,64	7396	231,5	18,04	7793
129,7	9,88	7235	125,7	9,24	7348
Mittel 0,07259			Mittel 0,07826		
Steinöl.					
bei 0°			bei 19,23°		
mm	Vol.		mm	Vol.	
303,0	21,94	0,07241	296,8	25,89	0,08725
244,1	18,76	7685	198,5	19,76	9954
210,2	16,74	7966	134,5	13,12	9754
178,3	15,13	8486			Mittel 0,09478
136,4	10,59	7764			
95,3	8,07	8467			
Mittel 0,07935					
Alkohol					
bei 0°			bei 17,51°		
mm	Vol.		mm	Vol.	
388,7	40,30	0,1051	513,9	62,94	0,1225
320,8	33,03	1080	390,2	48,08	1281
229,0	23,85	1042	321,8	38,22	1188
190,0	18,77	1059	237,9	28,77	1210
Mittel 0,1045			129,9	16,05	1236
Mittel 0,1238					

Druck- zunahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	Druck- zunahme $\frac{\Delta v}{v}$	Volumen- abnahme $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$			
A ether								
bei 0°					bei 14,32°			
mm	Vol.		mm	Vol.				
381,6	56,96	0,1492	398,2	69,68	0,1749			
315,1	46,90	1488	369,2	63,38	1717			
233,8	34,66	1482	319,6	55,04	1722			
130,2	18,76	1441	229,4	39,71	1731			
Mittel 0,1476		Mittel 181,1		Mittel 22,19		1692		
bei 21,36°								
mm					Vol.			
390,8			390,8	74,68	0,1901			
317,0			317,0	59,95	1891			
233,2			233,2	44,03	1888			
129,2			129,2	24,64	1901			
Mittel 0,1722		Mittel 0,1895						

Aus diesen letzteren erhält man durch Multiplication mit 760 die Volumenabnahme für eine Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre. Zu dieser scheinbaren Volumenabnahme ist dann noch k , die Volumenabnahme des Glases, zu addiren (vgl. Gleichung (1)) um die wirkliche Volumenabnahme oder die Compressibilität μ der Flüssigkeit zu erhalten. Die Resultate dieser Rechnung sind in Tabelle III zusammengestellt.

III. Volumenänderung in Millionteln des Volumens.

Nr.	Substanz	Temperatur °C.	des Glases 1 Atm. $k \cdot 10^6$	scheinbare der Flüssigkeit für		
				$\frac{1}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{760}{p} \cdot \frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^6$
1.	Glycerin . . .	0	2,46	Vol.	Vol.	Vol.
	" . . .	19,0	2,46	0,02997	22,78	25,24
2.	Rüböl . . .	0	4,67	0,02979	22,64	25,10
	" . . .	17,8	4,67	0,05704	43,35	48,02
3.	Mandelöl . . .	0	4,67	0,07042	53,51	58,18
	" . . .	19,68	2,46	0,06923	53,84	56,30
4.	Olivenöl . . .	0	4,67	0,05729	43,54	48,21
	" . . .	18,3	4,67	0,05780	48,92	48,59
				0,07510	57,07	61,74

Nr.	Substanz	Temperatur °C.	des Glases 1 Atm. $k \cdot 10^6$	scheinbare der Flüssigkeit für		wirkliche 1 Atm. $\mu \cdot 10^6$
				1 mm $\frac{1 \cdot \Delta v}{p} \cdot 10^6$	1 Atm. $760 \cdot \frac{\Delta v}{p} \cdot 10^6$	
5.	Wasser . . .	0°	Vol. 3,37*	Vol. 0,06175	Vol. 46,93	Vol. 50,30
	" . . .	22,93	3,37	0,05529	42,26	45,63
6.	Schwefelkohlen- stoff . . .	0°	4,67	0,06480	49,25	53,92
7.	Terpentinöl . . .	0°	4,67	0,07038	53,50	58,17
	" . . .	18,56	4,67	0,09640	73,26	77,93
8.	Benzol aus Ben- zoësäure . . .	6°	3,37	0,07414	56,33	59,70
9.	Benzol . . .	0°	3,37	0,07359	55,16	58,53
	" . . .	16,08	3,37	0,07826	59,47	62,84
10.	Steinöl . . .	0°	4,67	0,07985	60,32	64,99
	" . . .	19,23	2,46	0,09478	72,04	74,50
11.	Alkohol . . .	0°	3,37	0,1045	79,45	82,82
	" . . .	17,51	3,37	0,1238	92,58	95,95
12.	Aether . . .	0°	3,37	0,1476	112,20	115,57
	" . . .	14,32	3,37	0,1722	130,86	134,28
	" . . .	21,96	3,37	0,1895	144,35	147,72

Abgesehen von Glycerin und Wasser nimmt die Compressibilität μ der Flüssigkeit mit steigender Temperatur zu. Setzt man:

$$(2) \quad \mu = \mu_0 (1 + mt),$$

wo μ_0 die Compressibilität bei 0° bedeutet, so ist die Constante m ein Maass für die Abhängigkeit der Compressibilität von der Temperatur.

Die aus den Zahlen der letzten Spalte von Tabelle III mit Hülfe der Gleichung (2) berechneten Werthe der Coëfficienten m finden sich in Tabelle IV zusammengestellt. Die letzte Spalte von Tabelle IV enthält die mit Hülfe von m berechneten Werthe der Compressibilität μ für eine Temperatur von 20° . Für Benzol aus Benzoësäure, welches bei $5,34^\circ$ fest wurde, ist die Compressibilität bei 6° statt der bei 0° aufgeführt.

IV. Compressibilität oder Volumenabnahme von Flüssigkeiten

durch hydrostatischen Druck von einer Atmosphäre in Millionsteln des ursprünglichen Volumens bei verschiedener Temperatur.

Substanz	Spec. Gew. σ	$\mu \cdot 10^6$		Temp. t	m	$\mu \cdot 10^6$ bei 20°
		bei 0°	bei t°			
Glycerin	1,2611	25,24	25,10	19,0°	-0,000 292	25,09
Rüböl	0,9159	48,02	58,18	17,8	0,011 89	58,43
Mandelöl	0,9222	48,21	56,30	19,68	0,008 519	56,42
Olivenöl	0,9192	48,59	61,74	18,8	0,014 79	62,95
Wasser	0,9983	50,30*	45,63	22,93	-0,004 049	46,23
Schwefelkohlenstoff . .	1,2787	53,92	68,78	17,0	0,010 76	63,52
Terpentinöl	0,8725	58,17	77,93	18,56	0,018 30	79,46
Benzol aus Benzoësäure	0,8822	59,70*	66,10	16,78	0,009 945	68,01
Benzol	0,8816	58,53	62,84	16,08	0,004 581	63,89
Steinöl	0,8053	64,99	74,50	19,23	0,007 607	74,88
Alkohol	0,7967	82,82	95,95	17,51	0,011 18	101,25
Aether	0,7228	115,57	134,23	14,32	0,011 27	—
"	—	—	147,72	21,36	0,013 02	145,67
Flintglas	3,170	4,67	—	—	—	—
Thüringer Glas . . .	2,455	3,37	—	—	—	—

Ordnet man die Flüssigkeiten nach der Grösse der Compressibilität, so ist die Reihenfolge eine andere bei 0° als bei 20°.

Terpentinöl zeigt den grössten, Benzol den kleinsten Werth von m , der bei den übrigen Flüssigkeiten nahezu $\frac{1}{100}$ beträgt. Aus den Versuchen mit Aether folgt, dass m mit steigender Temperatur zunimmt, die Interpolationsformel (2) also eigentlich auch noch Glieder mit höheren Potenzen von t enthalten müsste.

Die von mir gefundenen Werthe der Compressibilität stimmen mit den Resultaten früherer Beobachter im allgemeinen überein, wie eine Vergleichung der Tabelle IV mit der folgenden Zusammenstellung zeigt.

V. Compressibilität der Flüssigkeiten
für Druckzunahme von 1 Atmosphäre.

Substanz	$\mu \cdot 10^6$ Temp.	Druck in Atm.	Beobachter
Wasser	Vol. 51,3 bei 0°	2	Colladon u. Sturm
"	49,5 " 10	"	" "
"	47,55 " ?	1-8	Regnault
"	50,8 " 0	1-8	Grassi
"	46,1 " 18	"	"
"	45,7 " 15	1-10	Amaury u. Descamps
"	45,1 " 8	705	Cailletet
Schwefelkohlenstoff	63,5 " 14	1-10	Amaury
"	98,0 " 8	607	Cailletet
"	87,2 " 15,6	8-35	Amagat
"	174 " 100	"	"
Terpentinöl	73 " 0	4	Colladon u. Sturm
Benzol	90 " 16	8-37	Amagat
"	157 " 99,3	"	"
Steinöl	82,8 " 11	610	Cailletet
Alkohol	96,2 " 11,6	2	Colladon u. Sturm
"	82,8 " 7,3	2,3	Grassi
"	90,4 " 13,1	1,6	"
"	88,5 " 0	1-10	Amaury u. Descamps
"	91,1 " 15	"	" "
"	67,6 " 9	174	Cailletet
"	101 " 14	8-37	Amagat
"	202 " 99,4	"	"
Aether	133 " 0	8	Colladon u. Sturm
"	150 " 11,4	"	" "
"	111 " 0	8,4	Grassi
"	140 " 14	1,6	"
"	109 " 0	1-10	Amaury u. Descamps
"	128 " 14	"	" "
"	144 " 10	630	Cailletet
"	190 " 25,4	8-37	Amagat
"	300 " 63	"	"

Colladon u. Sturm, Ann. de chim. et de phys. (2) **36**. p. 144 bis 147. 1827.

Regnault, Mém. de l'Inst. **21**. p. 455. 1847.

Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) **31**. p. 477. 1851.

Amaury u. Descamps, Compt. rend. **68**. p. 1564. 1869.

Cailletet, Compt. rend. **75**. p. 78. 1872.

Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) **11**. p. 535. 1877.

2. Die Änderung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck hat zuerst Jamin¹⁾ gemessen, welcher zeigte, dass der Brechungsexponent des Wassers zunimmt, wenn dasselbe comprimirt wird. Derselbe benutzte die von Brewster²⁾ entdeckten farbigen Interferenzstreifen, welche durch Reflexion von weissem Lichte an zwei gleich dicken und nahezu parallelen Plangläsern entstehen. Dabei durchliefen die beiden interferirenden Strahlenbündel parallele Wassersäulen von 1 m Länge. Die durch Compression oder Dilatation der einen Wassersäule hervorgerufene Verschiebung der Interferenzstreifen wurde aufgehoben und gemessen durch einen sinnreichen, von zwei gleich dicken Plangläsern gebildeten, Compensator.

Jamin schloss aus seinen Versuchen, dass bei constanter Temperatur der Quotient:

$$\frac{n^2 - 1}{\sigma} = \text{const.}$$

ist, wenn n den Brechungsexponenten, σ das specifische Gewicht des comprimirten Wassers bedeutet.

Wurde in demselben Apparat das Wasser der einen Röhre bei constantem Druck auf 0° abgekühlt, so zeigte sich eine continuirliche Zunahme der Streifenverschiebung und des Brechungsexponenten, obwohl die Dichtigkeit des Wassers bei 0° am grössten ist.³⁾

Ich habe mit ähnlichen Methoden für homogenes Licht die Brechungsexponenten einer Reihe von Flüssigkeiten gemessen, wenn dieselben bei constanter Temperatur comprimirt wurden.

Der dabei benutzte Interferenzapparat ist im wesentlichen schon in meinen „Optischen Experimentaluntersuchungen“ § 80⁴⁾ beschrieben.

Das von einem Heliostaten horizontal reflectirte

1) Jamin, Compt. rend. 42. p. 482. 1856; Ann. de chim. et de phys. (3) 52. p. 163. 1858.

2) Brewster, Phil. Trans. Roy. Soc. Edinb. 7. 2. p. 435—444. 1815.

3) Jamin, Compt. rend. 43. p. 1193. 1856.

4) G. Quincke, Pogg. Ann. 132. p. 53 u. Taf. II. Fig. 13. 1867.

Sonnenlicht fällt durch einen Collimator C mit Spalt und achromatischer Linse (Fig. 1) auf zwei verticale planparallele Glasplatten G_1 und G_2 von genau gleicher Dicke. Die an der Vorderfläche der ersten und der Hinterfläche der zweiten Platte reflectirten Strahlen interferieren mit den an der Hinterfläche der ersten und an der Vorderfläche der zweiten Platte reflectirten Strahlen. Nach der Reflexion an der zweiten Platte G_2 fallen beide Strahlenbündel durch ein Prismensystem mit gerader Durchsicht in ein auf unendlich gestelltes Fernrohr F und erzeugen ein reines Spectrum mit Fraunhofer'schen Linien, das von dunkeln Interferenzstreifen durchzogen ist.

Die beiden verticalen Glasplatten G_1 und G_2 von 30 mm Höhe, 40 mm Länge und 8,6 mm Dicke waren auf einem horizontalen, als Tisch dienenden Spiegelglasstreifen von 100 mm Breite und 8 mm Dicke mit Wachs befestigt. Die erste Platte G_1 stand fest auf einem 60 mm hohen, festgekitteten Glastischchen; die zweite Platte G_2 in 450 mm Abstand von der ersten auf einem Messingtischchen mit drei Stellschrauben auf drei eingekerbten und am Spiegelglasstreifen festgekitteten Messingplatten. Das in der Zeichnung fortgelassene Messingtischchen konnte, wie bei dem von Jamin benutzten Apparat, langsam um eine verticale Axe gedreht werden mit einem 200 mm langen Hebel, auf den eine Schraube wirkte.

Stellt man den Spiegelglasstreifen vor ein offenes Fenster und blickt durch das zweite Planglas G_2 nach dem ersten Planglas G_1 und einem hinter diesem angebrachten schwarzen Papierblatt, so gelingt es leicht, die von beiden Plangläsern herrührenden Spiegelbilder eines entfernten Gegenstandes zusammenfallen zu lassen und dadurch beide Plangläser parallel zu stellen.

Der Spiegelglasstreifen wird dann auf eine horizontale Tischplatte vor den mit Sonnenlicht beleuchteten Collimator gestellt, dessen verticaler Spalt um die Hauptbrennweite von der achromatischen Objectivlinse entfernt ist. Die von beiden Plangläsern G_1 und G_2 reflectirten Strahlen fallen durch einen Papierzettel mit spaltförmiger Öffnung von 3 mm

Breite und 14 mm Höhe auf das Prismensystem mit gerader Durchsicht und das kleine auf unendlich gestellte achromatische Fernrohr *F* mit Fadenkreuz. Man erblickt dann ein reines Spectrum mit Fraunhofer'schen Linien und dunklen Interferenzstreifen. Durch Drehen der Stellschrauben des zweiten Planglases *G*₂ gelingt es leicht, die dunklen Interferenzstreifen parallel den Fraunhofer'schen Linien zu stellen, und mit einer bestimmten Fraunhofer'schen Linie oder dem Fadenkreuz des Fernrohres zusammenfallen zu lassen.

Quer über die Mitte des Collimatorspaltes war ein dünner Metalldraht gespannt. Diesem Spaltdraht in der Collimatoraxe entsprach ein dunkler horizontaler, scharf begrenzter Streifen, der durch das ganze Spectrum hindurchging. Auf ihn wurde das Fadenkreuz des Beobachtungsfernrohres *F* eingestellt.

In den Gang der beiden interferirenden Strahlenbündel I und II (Fig. 1), die etwa in 6 mm Abstand voneinander parallel nebeneinander herliefen, wurde der von mir früher¹⁾ (Optische Experimentaluntersuchungen § 88) beschriebene Jamin'sche Compensator *J* eingeschaltet.

Die beiden Plangläser desselben wurden in folgender Weise eingestellt.

Ein kleines Fernrohr mit Gauss'schem Ocular wurde horizontal nahezu senkrecht zur Axe eines Goniometers aufgestellt, das Fadenkreuz mit einer Lampe stark beleuchtet und das eine Planglas an der Goniometeraxe mit Colophoniumkitt so befestigt und gedreht, dass es die vom Fadenkreuz des Fernrohres ausgegangenen Strahlen nach diesem zurückwarf. Konnte man durch Drehen der Goniometeraxe um 180° das Fadenkreuz und das Bild des Fadenkreuzes wieder zur Deckung bringen, so stand die Axe des Fernrohres oder die Normale des Planglases senkrecht zur Goniometeraxe. An dem ersten Planglas wurde das zweite Planglas mit zwei kleinen auf die hohe Kante gebrachten Kitttropfen befestigt und in derselben Weise parallel der Goniometeraxe gestellt. Lag die Berührungsline beider Plangläser

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 132, p. 213. 1868.

vor der Mitte des Fernrohrobjectivs, so konnte man durch Drehen der Goniometeraxe bald das Bild des Fadenkreuzes im ersten, bald das Bild des Fadenkreuzes im zweiten Planglas mit dem Fadenkreuz selbst zusammenfallen lassen. Der Drehungswinkel des Goniometerkreises gab dann den Neigungswinkel der Plangläser = $1^\circ 57'$.

Das Goniometer mit den Plangläsern oder der Jamin'sche Compensator *J* wurde über dem langen Spiegelglasstreifen so aufgestellt, dass jedes Planglas nahezu normal von einem der beiden interferirenden Strahlenbündel getroffen wurde und die Goniometeraxe normal gegen die auffallenden Lichtstrahlen stand. Beides lässt sich ohne Schwierigkeit bei passender Stellung der Goniometeraxe und objectiver oder subjectiver Beobachtung des von den Plangläsern reflectirten Lichtes erreichen.

Beim Drehen des Compensators in derselben Richtung nimmt die vom Licht durchlaufene Strecke in der einen Compensatorplatte schneller zu, als in der anderen; das eine Strahlenbündel wird gegen das andere verzögert, und die Interferenzstreifen wandern nach einer bestimmten Richtung durch das Gesichtsfeld. Es lässt sich hiernach leicht beurtheilen, ob einer Verschiebung der Interferenzstreifen nach dem rothen Ende des Spectrums eine Verzögerung oder eine Beschleunigung des Strahlenbündels I entspricht.

Für kleine Einfallswinkel ist die Anzahl der Interferenzstreifen, welche beim Drehen des Compensators eine bestimmte Spectrallinie in der einen oder in der anderen Richtung passiren, proportional dem positiven oder negativen Drehungswinkel des Compensators. Einer Verschiebung von einem Interferenzstreifen entsprach für die:

Fraunhofer'schen Linien

C	D	E	F	G
---	---	---	---	---

Die Drehung $\psi_1 = 47,5'$ $41,5'$ $38'$ $34,3'$ $30,6'$.

Die Flüssigkeit, deren Brechungsexponent durch Compression geändert werden sollte, befand sich in einem Glas- oder Metallrohr *A* (Fig. 2) von etwa 230 mm Länge und 6 bis 8 mm Durchmesser, das an den Enden eben geschliffen durch zwei aufgekittete planparallele Glasplatten

$P_1 P_2$ von 15 mm Breite, 6 bis 10 mm Höhe und 1 bis 4 mm Dicke geschlossen und mit zwei seitlichen Ansatzröhren zum Einfüllen der Flüssigkeit versehen war. Das Glasrohr wurde mit einem Korkdeckel K , durch welchen die Ansatzröhren hindurchgingen in einen grösseren Metalltrog B aus Zink oder vernickeltem Messing von 250 mm Länge, 25 mm Breite und 30 mm Höhe eingesetzt, der durch zwei genau parallel gestellte Plangläser $Q_1 Q_2$ geschlossen und mit derselben Flüssigkeit, wie die Glasröhre A gefüllt war.

Wurde statt der Glasröhre A eine Metallröhre benutzt, so stand sie mit zwei Füßen auf dem Boden des Metalltropes B auf. Bei schwer verdampfenden Flüssigkeiten konnte der Korkdeckel ohne Nachtheil fortgelassen werden.

Jede Glasplatte $Q_1 Q_2$ war an den Enden des Metalltropes B so eingekittet, dass sie gegen drei Metallschrauben s (Fig. 2 u. 3) lehnte, welche durch die in der Mitte durchbrochene Endwand des Metalltropes hindurchgingen. Durch diese Schrauben konnten die Glasplatten senkrecht zur Längsrichtung des Metalltropes und genau parallel miteinander gestellt werden. Das letztere war erreicht, sobald die von beiden Glasplatten reflectirten Bilder eines Fadenkreuzes sich deckten, das im Gauss'schen Ocular eines auf unendlich eingestellten Fernrohres angebracht war.

Metalltrog und Glasrohr mit Flüssigkeit wurden auf dem langen Spiegelglasstreifen des Interferenzapparates so aufgestellt, dass das eine Strahlenbündel die Flüssigkeit in der Glasröhre, das andere die Flüssigkeit im Metalltrog neben der Glasröhre durchlief.

Da die Plangläser am Ende der Glasröhre A seitlich über diese herausragten, so gingen die interferirenden Strahlenbündel innerhalb und ausserhalb der Glasröhre durch gleich lange Strecken Flüssigkeit und Glas. Hatten diese Strecken gleiche Temperatur, so wurden die Interferenzstreifen im Spectrum durch Einschalten des Metalltropes mit Flüssigkeit gar nicht oder nur unbedeutend verschoben, sodass man denselben durch die Stellschrauben der zweiten Glasplatte G_2 des Interferenzapparates oder durch eine kleine Drehung des

Jamin'schen Compensators leicht die gewünschte Lage und passenden Abstand geben konnte.

Auf das eine seitliche Ansatzrohr der Glasröhre wurde mit einem dickwandigen Kautschukschlauch ein Glasrohr mit kugelförmiger Erweiterung von der Form einer sogenannten Chlorcalciumröhre aufgeschoben, welches durch einen durchbohrten Kork, eine T-förmige Glasröhre und einen dickwandigen Kautschukschlauch mit der Luftpumpe und dem Quecksilbermanometer verbunden war. Die andere seitliche Ansatzröhre war ganz mit Flüssigkeit gefüllt und durch einen kleinen Kork luftdicht verschlossen.

Beim Auspumpen der Luft wird der Luftdruck in dem Chlorcalciumrohr und damit der Druck auf die Flüssigkeit in der Glasröhre *A* verkleinert. Die Flüssigkeit in der Glasröhre dehnt sich aus, und die Interferenzstreifen verschieben sich gegen das Fadenkreuz im Fernrohr des Interferenzapparates, das auf eine bestimmte Spectrallinie eingestellt ist. Beim Zulassen der Luft zieht sich die Flüssigkeit wieder zusammen, und die Interferenzstreifen gehen in die frühere Lage zurück.

Bei allen von mir untersuchten Flüssigkeiten war die Verschiebung in dem Sinne, dass der Brechungsexponent durch Ausdehnung abnimmt, durch Compression zunimmt.

Man kann die Verschiebung der Interferenzstreifen messen bei Auspumpen oder Zulassen der Luft. Gewöhnlich habe ich das letztere vorgezogen, da das Zulassen weniger Zeit erfordert und kleine, von zufälligen Temperaturänderungen herrührende Fehler leichter vermieden werden.

Nach dem Auspumpen der Luft wurde Stand und Temperatur des Quecksilbermanometers abgelesen, durch Drehen des Jamin'schen Compensators ein Interferenzstreifen genau auf das Fadenkreuz oder eine Spectrallinie eingestellt, die Luft zugelassen und die ganze Anzahl *a* Interferenzstreifen gezählt, welche das Fadenkreuz passirten; der zuletzt durch das Fadenkreuz gegangene Interferenzstreifen wurde darauf durch Drehen des Jamin'schen Compensators auf das Fadenkreuz zurückgebracht und die Compensatordrehung ψ gemessen. Nennt man ψ_1 die Compensatordrehung, welche einer Ver-

schiebung von einem Interferenzstreifen entspricht, so ist die wirkliche Verschiebung:

$$(3) \quad y^* = a + \frac{\psi}{\psi_1}.$$

Der Theilkreis des Goniometers erlaubte, die Drehung bis auf Minuten genau abzulesen, sodass man mit einer einzelnen Messung die Verschiebung im Durchschnitt bis auf $\frac{1}{40}$ Streifen genau messen konnte.

Nimmt man, wie dies stets geschah, das arithmetische Mittel aus einer grösseren Anzahl Messungen bei nahezu gleicher Druckzunahme, so lässt sich die Streifenverschiebung y bis auf $\frac{1}{100}$ Streifen genau oder selbst noch genauer bestimmen.

Bei einzelnen Flüssigkeiten, die leicht verdampfen, und deren Brechungsexponent sich durch Temperaturschwankungen bedeutend ändert, wie Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff lässt sich eine so grosse Genauigkeit nicht erreichen, und man muss sich begnügen, die Verschiebung ohne Benutzung des J amin'schen Compensators bis auf $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ Streifen genau direct durch Schätzung zu bestimmen.

Die Plangläser wurden bei Wasser, fetten Oelen, Steinöl, Glycerin mit Siegellack auf die Enden der Glasröhre oder an den Enden des Metalltropes aufgekittet; für Terpentinöl benutzte ich eine Schellackkittung; für Alkohol Paraffin oder Leimkittung.

Für die anderen Flüssigkeiten ist die Kittung mit technischen Schwierigkeiten verbunden, da ein weicher Kitt und Verbiegungen der Plangläser an den Enden der Glas- oder Metallröhre *A* vermieden werden müssen.

Die Plangläser an den Enden des Metalltropes wurden mit dem Regnault'schen Kitt aus einem Theil Mennige, einem Theil Bleiweiss und zwei Theilen gekochtem Leinöl eingesetzt, der im Verlauf einiger Monate erhärtet. Dieser Kitt hält dicht gegen Alkohol, wird aber von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff gelöst. Für die letzteren Flüssigkeiten wurden die Kittfugen auf der Innenseite des Metalltropes sorgfältig mit flüssigem Fischleim (sogenanntem Syndetikon) überstrichen, den man dann antrocknen liess.

Derselbe Fischleim wurde auch auf die eben geschliffenen Enden der Glasröhre *A* mit einem kleinen Pinsel aufgetragen und das Planglas *P₁* aufgelegt. Beim Eintrocknen des Leimes zieht sich das Planglas fest gegen die Enden der Glasröhre und haftet ohne weitere Hülftsmittel, da nach dem Auspumpen der Luft der Druck ausserhalb der Glasröhre stets grösser, als im Inneren ist.

Auf die Enden der dünnwandigen Metallröhren waren kleine Messingplatten mit runder Oeffnung aufgelöthet, die in Fig. 4 in natürlicher Grösse dargestellt sind. Die mit Leim aufgelegten Plangläser wurden mit einer zweiten durchbohrten Messingplatte und vier Zugschrauben gegen die aufgelöthete Messingplatte gedrückt. Die Messingplatten waren auf den dem Glase zugewandten Flächen ebengeschliffen und wie das ganze Messingrohr vernickelt. Man darf aber die Schrauben ja nicht zu fest anziehen und durch ungleichen Druck auf die Glasplatten vorübergehende Schlieren erzeugen. Die Schrauben sollen nur ein Herabgleiten der Plangläser verhindern, ehe der Leim trocken geworden ist.

Nach dem Antrocknen des Leimes wurde, um die letzten Spuren Wasserdampf zu entfernen, mit Hülfe der seitlichen Ansatzröhren und einer Wasserluftpumpe längere Zeit trockene Luft durch die Röhren gesogen.

Diese seitlichen Ansatzröhren erleichtern auch das Einfüllen der Flüssigkeit, ohne dass Luftblasen in der immerhin engen Versuchsröhre *A* zurückbleiben. Die Flüssigkeiten waren vor dem Einfüllen durch Auskochen oder durch längere Behandlung unter der Glocke der Luftpumpe möglichst luftfrei gemacht worden.

Würde man mit dem Interferenzapparat statt der Flüssigkeit Gase untersuchen, so würde bei der Vermehrung des Druckes die Luft in der Glasröhre sich erwärmen und erst allmählich die Temperatur der Umgebung annehmen. Man würde also zuerst eine starke plötzliche Verschiebung der Interferenzstreifen und dann eine kleinere langsamere Verschiebung in demselben Sinne, von der Abkühlung des Gases herrührend, beobachtet.

Bei den Flüssigkeiten war eine ähnliche Erscheinung

zu erwarten. Ich habe sie aber in merklicher Weise nur bei Terpentinöl, Alkohol und Benzol wahrnehmen können, wo sie zwei bis drei Procent der ganzen Verschiebung beträgt, die nach dem Erkalten vorhanden ist.

Die Temperatur der Flüssigkeit wurde bestimmt, indem man ein sehr feines Thermometer direct in die Flüssigkeit des Metalltropfes eintauchte.

3. Versuche über die Änderung des Brechungsexponenten des Wassers für verschiedenfarbiges Licht durch hydrostatischen Druck ergaben folgende Resultate.

VI. Änderung des Brechungsexponenten bei verschiedenem Druck.

Wasser in Messingröhre von 238,0 mm Länge.

Druck <i>p</i>	Streifen- verschiebung <i>y</i>	<i>y</i> <i>p</i>	Druck <i>p</i>	Streifen- verschiebung <i>y</i>	<i>y</i> <i>p</i>
Linie <i>C</i> bei 20,40°					
mm	<i>q</i>		mm	<i>q</i>	
583,9	4,035	0,006 910	622,9	6,791	0,01090
378,7	2,624	6 929	368,7	4,017	1090
156,0	1,077	6 904	123,1	1,316	1069
Mittel 0,006 914			Mittel 0,01083		
Linie <i>G</i> bei 19,41°					
mm	<i>q</i>		mm	<i>q</i>	
622,9	6,791	0,01090	595,5	4,806	0,008 068
368,7	4,017	1090	426,4	3,447	8 087
123,1	1,316	1069	Mittel 0,01083		
Linie <i>D</i> bei 20,42°					
mm	<i>q</i>		mm	<i>q</i>	
600,4	4,757	0,007 921	595,5	4,806	0,008 068
389,0	2,953	7 591	426,4	3,447	8 087
177,4	1,446	8 151	Mittel 0,007 888		
Linie <i>E</i> bei 19,60°					
mm	<i>q</i>		mm	<i>q</i>	
621,4	5,578	0,008 974	595,5	4,806	0,008 068
375,5	3,311	8 816	426,4	3,447	8 087
145,7	1,284	8 812	Mittel 0,008 078		
Linie <i>F</i> bei 18,12°					
mm	<i>q</i>		mm	<i>q</i>	
610,8	5,861	0,009 596	536,1	5,790	0,009 109
386,8	3,732	9 647	458,9	4,866	9 053
196,8	1,932	9 815	390,0	4,166	9 076
Mittel 0,009 686			288,0	3,404	8 728
Mittel 0,008 854			288,0	2,014	8 461
Linie <i>b</i> bei 17,5° (Petroleumlicht)					
mm	<i>q</i>		mm	<i>q</i>	
635,6	5,790	0,009 109	536,1	4,866	9 053
536,1	4,866	9 053	458,9	4,166	9 076
458,9	4,166	9 076	390,0	3,404	8 728
390,0	3,404	8 728	288,0	2,014	8 461
Mittel 0,008 854			Mittel 0,008 854		

Die erste Spalte gibt den auf 0° reducierten Druck p des Quecksilbermanometers in Millimetern, die zweite die Streifenverschiebung oder die Anzahl Interferenzstreifen, welche bei Aufhebung des Druckes p die betreffende Fraunhofer'sche Linie passirt haben; die dritte die Quotienten der Zahlen der ersten und zweiten Spalte. Diese Quotienten sind für dieselbe Farbe constant, d. h. die Verschiebung ist proportional dem Druck. Unter den horizontalen Strichen steht das arithmetische Mittel dieser Quotienten für verschiedene Druckkräfte bei derselben Farbe.

Die Versuche für die Fraunhofer'sche Linie D bei 20° wurden an einem anderen Tage als die darüber stehenden Versuche angestellt; die letzte Versuchsreihe abends mit Petroleumlicht. Der Collimatorspalt wurde mit einer flachen Petroleumflamme beleuchtet, das Fadenkreuz des Fernrohres auf den hellsten Theil des Spectrums gestellt und die Compensatordrehung für einen Streifen Verschiebung $\psi_1 = 37,15'$ gefunden. Da bei den Wellenlängen 526,9 und 486,1 für die Linien E und F die Drehung $\psi_1 = 38'$ und $34,3'$ betrug, so entspricht den $37,15'$ eine Wellenlänge von 517,5 oder Licht der Fraunhofer'schen Linie b .

Wegen der grösseren Lichtintensität und der grösseren Anzahl einzelner Ablesungen sind jedoch die Beobachtungen mit Sonnenlicht zuverlässiger.

Beträgt die Dicke der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht oder die Länge der Versuchsröhre D mm, so würde die Streifenverschiebung für eine Rohrlänge von 1000 mm und eine Atmosphäre Druck betragen:

$$(4) \quad Y = \frac{\psi}{p} \cdot 760 \cdot \frac{1000}{D}.$$

Die so berechneten Werthe von Y sind in der folgenden Tabelle VII zusammengestellt. Die beiden letzten Spalten enthalten die Brechungsexponenten n des Wassers für die Temperatur τ° nach den Messungen von van der Willigen¹⁾ und die Wellenlänge der betreffenden Fraunhofer'schen

1) van der Willigen, Archives du Musée Teyler 1. 2. Tab. G. et B. B. Haarlem 1867, auch Mél. de phys. 3. p. 8. 1870.

Linie in Luft in Milliontel Millimetern nach den Messungen von Ångström.¹⁾

VII. Änderung des Brechungsexponenten bei verschiedenem Druck.

Wasser.

Fraunhofer'sche Linie	$\frac{y}{p}$	Streifenverschiebung für 100 mm Länge u. 760 mm Druck Y	Temp. $r^{\circ}\text{C.}$	Brechungsexponent n	Wellenlänge in Luft $\lambda \cdot 10^6$
C	0,006 914	22,55	20,40°	1,3311	656,2
D	7 888	25,72	20,42	1,3330	589,2
E	8 807	28,92	19,60	1,3353	526,9
F	9 686	31,59	18,12	1,3374	486,1
G	10 830	35,32	19,41	1,3406	430,7
D	0,008 078	26,38	20,00	1,3330	589,2
b	0,008 854	28,88	17,50	1,3360	517,5

Jamin fand in zwei Versuchsreihen für mittleres weisses Licht von $\lambda \cdot 10^6 = 550,5$ mm:

$$Y = 26,44 \varphi \text{ oder } 27,05 \varphi$$

je nachdem das Wasser lufthaltig oder luftfrei war. Beide Resultate stimmen mit den meinigen so nahe überein, als man nur erwarten kann.

Aus diesen optischen Versuchen lässt sich unter gewissen Annahmen über die Constanze des sogenannten spezifischen Brechungsvermögens oder der Refractionsconstante die Compressibilität des Wassers bei r° berechnen.

Nennt man:

y die Anzahl der Interferenzstreifen, welche bei der Druckzunahme von p mm und einer Flüssigkeitsschicht von D mm Länge durch die betreffende Spectrallinie wandern,

Y die Anzahl der Interferenzstreifen, welche bei einer Atmosphäre Druckzunahme und einer Flüssigkeitsschicht von 1000 mm Länge durch dieselbe Spectrallinie gehen,

n n_1 den Brechungsexponenten der Flüssigkeit vor und σ σ_1 das specifische Gewicht nach der Compression,

1) Ångström, Recherches sur le spectre solaire. Upsal 1868. p. 29.

λ die Wellenlänge des Lichtes für die betreffende Spektrallinie in Luft,

μ die Compressibilität oder Abnahme der Volumeneinheit Flüssigkeit bei Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre, so ist, da die Volumenänderung proportional der Druckzunahme ist:

$$(5) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma} = 1 + \mu \frac{p}{760},$$

$$(6) \quad y = Y \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{D}{1000} = \frac{D}{\lambda} (n_1 - n).^1)$$

Der Unterschied der Brechungsexponenten lässt sich mit Hülfe der Gl. (5) in verschiedener Weise berechnen, je nach der Annahme, die man über das sogenannte specifische Brechungsvermögen oder eine diesem analoge Grösse macht.

Nimmt man mit Dale und Gladstone²⁾, Landolt³⁾ u. a. an, dass die sogenannte specifische Brechung constant sei, so ist:

$$(7a) \quad \frac{n-1}{\sigma} = \frac{n_1-1}{\sigma_1} = \text{const.}$$

Während für diese Hypothese kein theoretischer Grund vorliegt, haben die Theorien des Lichtes⁴⁾ dazu geführt, das specifische Brechungsvermögen constant zu setzen, oder:

$$(7b) \quad \frac{n^2-1}{\sigma} = \frac{n_1^2-1}{\sigma_1} = \text{const.}$$

In neuester Zeit haben H. A. Lorentz⁵⁾ in Amsterdam und L. Lorenz⁶⁾ in Kopenhagen aus verschiedenen theoretischen Gründen auf die Constanz einer anderen Grösse, der sogenannten Refractionsconstante geschlossen, wonach:

$$(7c) \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{\sigma} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \frac{1}{\sigma_1} = \text{const.}$$

Versuche von L. Lorenz und Prytz⁷⁾ über die Brechungsexponenten desselben Stoffes bei verschiedener Temperatur

1) Quincke, Pogg. Ann. 132. p. 205. 1867.

2) Dale und Gladstone, Phil. Trans. 1863. p. 377.

3) Landolt, Pogg. Ann. 123. p. 596. 1864; Berl. Monatsber. 9. 1. 1882.

4) Laplace, Mécanique céleste 4. livr. 10. p. 264. Hoek, Pogg. Ann. 112. p. 350. 1861.

5) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 9. p. 642. 1880.

6) L. Lorenz, Wied. Ann. 11. p. 77. 1880.

7) Prytz, Wied. Ann. 11. p. 106. 1880.

in flüssigem und gasförmigem Zustande mit einer der Jamin'schen ähnlichen Methode scheinen diese Ansicht zu bestätigen.¹⁾

Aus den drei Gl. (7_a), (7_b), (7_c) folgt das Verhältniss der specifischen Gewichte, wenn man berücksichtigt, dass $n_1 - n$ eine sehr kleine Grösse ist:

$$(8_a) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma} = 1 + \frac{n_1 - n}{n - 1},$$

$$(8_b) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma} = 1 + \frac{2n(n_1 - n)}{n^2 - 1},$$

$$(8_c) \quad \frac{\sigma_1}{\sigma} = 1 + \frac{6n(n_1 - n)}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}.$$

Setzt man in diesen Gl. für $n_1 - n$ seinen Werth aus Gl. (6) und für σ_1/σ den Werth aus Gl. (5) ein, so ist:

$$(9_a) \quad \mu_a = y \cdot \frac{760}{p} \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{1}{n - 1} = Y \cdot \frac{\lambda}{1000} \frac{1}{n - 1},$$

$$(9_b) \quad \mu_b = y \cdot \frac{760}{p} \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{2n}{n^2 - 1} = Y \cdot \frac{\lambda}{1000} \frac{2n}{n^2 - 1},$$

$$(9_c) \quad \mu_c = y \cdot \frac{760}{p} \frac{\lambda}{D} \cdot \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} = Y \cdot \frac{\lambda}{1000} \cdot \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)},$$

wo μ den unteren Index a, b, c erhalten hat, je nachdem zu seiner Berechnung die Formeln (7_a), (7_b) oder (7_c) benutzt wurden.

Die nach diesen Gl. (9_a), (9_b), (9_c) berechneten Werthe der Compressibilität finden sich mit den direct beobachteten in Tab. VIII zusammengestellt.

VIII.

Fraunhofer'sche Linie	Y	Temp. $\tau^{\circ} C.$	Compressibilität des Wassers berechnet		
			$\mu_a \cdot 10^6$	$\mu_b \cdot 10^6$	$\mu_c \cdot 10^6$
C	22,55	20,40°	44,69	50,12	40,60
D	25,72	20,42	45,51	52,00	41,31
E	28,92	19,60	45,48	51,95	41,22
F	31,59	18,12	45,52	52,08	41,26
G	35,32	19,41	44,66	51,16	40,40
D	26,33	20,00	46,59	53,24	42,29
b	28,88	17,50	44,47	50,87	40,30

direct beobachtet $\mu \cdot 10^6 = 46,15$ Vol. bei 18° Grassi.

45,63 " " 22,9° Quincke.

1) Landolt, Berl. Monatsber. 19. 1. 1882.

Die aus dem optischen Verhalten mit Hülfe der Annahme (7_a) berechneten Werthe von μ_a stimmen mit den direct beobachteten überein, soweit dies irgend erwartet werden kann, während μ_b zu grosse, μ_c zu kleine Werthe ergibt.

Auch die Jamin'schen Versuche¹⁾ widersprechen dieser Auffassung nicht, wenn man bedenkt, dass bei denselben weisses Licht benutzt wurde, dessen Wellenlänge nur mit einer gewissen Unsicherheit festzustellen ist.

4. Bei den anderen Flüssigkeiten habe ich mich darauf beschränkt die Aenderung des Brechungsexponenten durch hydrostatischen Druck für gelbes Licht der Fraunhofer'schen Linie *D* zu bestimmen, indem mit Sonnenlicht die Verschiebung der Interferenzstreifen gemessen wurde.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

IX. Aenderung des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck für die Fraunhofer'sche Linie *D*.

Druck <i>p</i>	Streifen- verschie- bung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$	Streifen- versch. für 1000 mm u. 1 Atm. <i>Y</i>	Druck <i>p</i>	Streifen- verschie- bung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$	Streifen- versch. für 1000 mm u. 1 Atm. <i>Y</i>							
Glycerin bei 20,53°														
in Glasröhre von 230,9 mm.														
596,1	3,385	0,005 678	—	mm	9									
578,4	3,151	5 448	—	621,6	8,768	0,014 10	—							
384,8	2,080	5 407	—	592,6	8,040	13 57	—							
195,3	1,083	5 545	—	539,8	7,601	14 08	—							
Mittel	0,005 520	18,179		400,6	5,544	13 84	—							
				294,1	3,970	13 50	—							
Rüböl bei 20,90°														
in Glasröhre von 230,9 mm.														
615,2	8,68	0,014 11	—	215,7	3,000	13 91	—							
580,6	8,47	14 59	—	147,5	2,007	13 60	—							
280,1	3,85	13 74	—	Mittel	0,013 80	45,429								
221,7	3,05	13 76	—											
Mittel	0,014 05	46,24												

1) Jamin, Ann. de chim. et de phys. 52. (3) p. 170. 1858.

Druck <i>p</i>	Streifen- verschie- bung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$	Streifen- versch. f. 1000 mm u. 1 Atm. <i>Y</i>	Druck <i>p</i>	Streifen- verschie- bung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$	Streifen- versch. f. 1000 mm u. 1 Atm. <i>Y</i>
Olivenoöl bei 20,5°							
in Glasküvette von 230,9 mm							
mm	$\frac{y}{p}$			mm	$\frac{y}{p}$		
629,1	8,792	0,013 97	—	336,0	7,362	0,021 92	—
599,8	8,498	14 18	—	180,2	3,900	21 64	—
429,7	5,886	13 70	—	Mittel	0,021 78	71,29%	
292,8	4,131	14 12	—				
159,0	2,208	13 89	—				
125,1	1,855	14 84	—				
Mittel	0,014 12	46,47%					
Schwefelkohlenstoff bei 15°							
in Nickelküvette von 232,2 mm.							
mm	$\frac{y}{p}$			mm	$\frac{y}{p}$		
402,2	9,50	0,023 62	—	404,6	10,38	0,025 65	—
348,7	8,45	24 23	—	308,9	7,93	25 68	—
316,1	7,10	22 47	—	183,9	4,55	24 74	—
168,6	3,28	19 45	—	103,8	2,60	25 05	—
147,2	2,70	18 34	—	Mittel	0,025 28	82,71	
136,9	3,07	22 43	—				
112,5	2,20	19 56	—				
Mittel	0,022 57	73,89					
Terpentinöl bei 19,7°.							
in Glasküvette von 230,9 mm.							
mm	$\frac{y}{p}$			mm	$\frac{y}{p}$		
581,9	12,09	0,020 62	—	604,5	11,705	0,019 86	—
386,6	7,97	20 61	—	377,3	7,040	18 66	—
161,6	8,10	19 24	—	196,3	3,467	17 64	—
Mittel	0,020 22	66,56		Mittel	0,018 55	61,07	
Benzol bei 19,71°							
in Glasküvette von 230,95 mm							
mm	$\frac{y}{p}$			mm	$\frac{y}{p}$		
419,7	8,60	0,020 49	—	619,2	11,050	0,017 84	—
312,7	6,68	21 19	—	325,7	5,788	17 77	—
149,0	3,07	20 64	—	Mittel	0,017 80	58,25	
Mittel	0,020 77	68,37					
Eine Stunde später							
455,1	10,67	0,023 45	—	572,2	11,872	0,020 74	—
316,9	6,99	22 06	—	323,9	6,511	20 10	—
232,4	5,09	21 90	—	250,9	5,198	19 72	—
151,1	3,58	23 66	—	154,7	3,011	19 46	—
Mittel	0,022 77	74,94		131,3	2,482	18 91	—
gleich nach dem Einfüllen untersucht bei 21,62°							
174	8,0	0,017 25	56,74	103,5	2,042	20 72	—
Mittel	0,018 94	65,27		Mittel	0,018 49	60,84	
Alkohol bei 19,5°							
in Glasküvette von 230,95 mm (Leimkittung.)							
mm	$\frac{y}{p}$			mm	$\frac{y}{p}$		
317,4	5,87	0,018 49	—	317,4	5,87	0,018 49	60,84
144,4	2,80	19 39	—	144,4	2,80	19 39	63,52
Mittel	0,018 94	62,33		Mittel	0,018 94	62,33	

Druck <i>p</i>	Streifen- verschie- bung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$	Streifen- versch. für 1000 mm u. 1 Atm. <i>Y</i>	Druck <i>p</i>	Streifen- verschie- bung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$	Streifen- versch. für 1000 mm u. 1 Atm. <i>Y</i>
ebenso bei 20,18° (Paraffinkittung).							
Aether bei 18° in Nickelröhre von 232,2 mm.							
mm	$\frac{y}{p}$			mm	$\frac{y}{p}$		
134,7	2,42	0,017 97	59,15	294,1	10,00	0,034 00	111,3
325,9	6,00	18 41	60,57	287,6	8,07	33 97	111,2
628,8	11,57	18 57	61,10	221,5	6,90	31 15	102,0
240,7	4,50	18 69	61,51	179,4	5,23	29 15	95,39
323,9	6,18	18 96	62,40	118,8	3,00	25 24	82,62
445,8	8,73	19 58	64,42	84,5	2,19	25 91	82,87
Mittel	0,018 70	1 61,58		Mittel	0,026 77	1 86,96	

Im allgemeinen ist wieder y/p constant für dieselbe Flüssigkeit. Die Streifenverschiebung wächst und der Brechungsexponent nimmt zu proportional dem Druck. Unter den horizontalen Strichen stehen die arithmetischen Mittel der Quotienten y/p ; in der letzten Spalte die daraus mit Gl. (47) berechneten Werthe von Y oder die Streifenverschiebung für 1000 mm Länge und eine Atmosphäre Druck.

Die grössten Differenzen zeigen die Beobachtungen bei Benzol, Alkohol und Aether, obwohl ich mit Sorgfalt darauf gesehen habe, dass die Flüssigkeiten möglichst rein waren und nur mit Glas oder Metall und dem betreffenden Kitt, aber nicht mit dem Kautschuk der Verbindungsrohren in Berührung kamen.

Es ist mir nicht gelungen, Benzol und Aether durch längeres Kochen im luftverdünnten Raume vollkommen luft leer zu erhalten, und es wäre denkbar, obwohl wenig wahrscheinlich, dass beim Evacuiren sehr fein vertheilte Luftblasen sich ausgeschieden und dadurch den Brechungsexponenten der Flüssigkeit noch kleiner gemacht hätten, als der blossen Ausdehnung der Flüssigkeit bei geringerem Druck entsprach. Ich habe die Flüssigkeit aber Minuten lang unter kleinerem Druck gehalten, und es wäre zu erwarten gewesen, dass die suspendirten Luftblasen dann in die Höhe gestiegen und unschädlich geworden wären. Zahlreiche Versuche mit verschiedenen Glas- und Metallröhren ergaben auch dasselbe Resultat.

Kurz nach dem Einfüllen fand sich bei Benzol der Quotient y/p stets kleiner, wie später. Eine einzige, scheinbar sehr gute Bestimmung gab $Y = 56,74$ Streifen; sonst habe ich stets grössere Werthe gefunden.

Das Verhalten des Benzols war noch in einer anderen Beziehung bemerkenswerth. Beim Zulassen der Luft wanderten in dem Maasse, als der Druck zunahm, die Interferenzstreifen zuerst schnell durch die betreffende Spectrallinie. Dann folgte aber noch langsam in 10 bis 20 Secunden eine weitere Verschiebung in demselben Sinne, die bis $1/10$ der ursprünglichen Verschiebung betragen konnte.

Bei Benzol in dem Glasrohr von 230,95 mm Länge war die Verschiebung bei Druckzunahme von 1 mm oder bei Druckzunahme von 760 mm und 1 m Länge im Mittel:

$$\frac{y}{p} = 0,02064 \varphi \dots 0,02277 \varphi,$$

$$I = 67,92 \varphi \dots 74,94 \varphi.$$

Das bisher benutzte Benzol krystallisierte zum grössten Theil bei 0° , war also nicht ganz rein.

Ich habe später mit denselben Apparaten ähnliche Versuche bei reinem Benzol angestellt, das von Hrn. C. A. F. Kahlbaum in Berlin für mich aus Benzoësäure dargestellt war. Dies reine Benzol erstarrt bei $5,34^\circ$ C. zu einer weissen krystallinischen Masse und hat auch zu den in Tab. II—IV aufgeführten Versuchen gedient. Die Resultate waren aber, wie Tab. X p. 429 zeigt, nahezu dieselben, wie bei Benzol aus Steinkohlentheer, obwohl Benzol aus Benzoësäure und Benzol aus Steinkohlentheer in chemischer Beziehung sich verschieden zu verhalten scheinen.¹⁾

Die Punkte zwischen zwei Streifenverschiebungen bedeuten, dass die eine allmählich in die andere übergegangen ist.

Dieselben Unregelmässigkeiten wie Benzol, nur weniger stark, zeigte Alkohol, der kurz vor dem Einfüllen durch Auskochen luftfrei gemacht war.

Dass nicht eine Verunreinigung mit Leimsubstanz oder Absorption von Luft die Flüssigkeit geändert haben können,

1) Victor Meyer, Chem. Ber. p. 2892. 1882.

zeigt die letzte Versuchsreihe mit Alkohol in Tab. IX, wo die geschliffenen Plangläser mit Paraffin aufgekittet waren, und die Messungen in der Reihenfolge aufgeführt sind, wie sie möglichst schnell hintereinander angestellt wurden. Jede Zahl ist das Mittel aus drei gut stimmenden Messungen bei demselben Druck. Da die ganze Versuchsreihe nur wenige Minuten in Anspruch nahm, so kann in dieser kurzen Zeit nicht viel Luft von dem Alkohol im Innern der Glasröhre absorbiert worden sein. Man erkennt aber deutlich eine Zunahme des Quotienten y/p mit der Zeit, unabhängig vom Druck.

X. Änderung des Brechungsexponenten von Benzol aus Benzoësäure durch hydrostatischen Druck für die Fraunhofer'sche Linie *D*.

Druck <i>p</i>	Streifen- Verschiebung <i>y</i>	$\frac{y}{p}$
-------------------	---------------------------------------	---------------

Benzol in Glasröhre von 230,9 mm bei 15,80°

mm	$\frac{y}{p}$	$\frac{y}{p}$
569,1	7,2	0,01265
496,7	8,78 .. 9,50	1768 .. 0,01914
358,9	5,79	1614
241,8	4,1 .. 4,9	1696 .. 0,02027
194,1	3,09 ..	1594
129	2,07 .. 2,48	1604
		0,01655 .. 0,01955

$$Y = 54,50 \dots 64,37$$

Benzol in Nickelröhre von 232,1 mm bei 17,61°

mm	$\frac{y}{p}$	$\frac{y}{p}$
522,7	10,37 .. 11,37	0,01984 .. 0,02175
443,7	9,05 .. 9,55	2039 2152
428,7	7,73 .. 8,60	1803 2006
316,5	6,10 .. 7,20	1928 2275
235,5	4,43 .. 4,93	1881 2093
196,2	3,82 .. 4,07	1947 2074
155,7	2,95 .. 3,02	1894 1939
120,1	2,20 .. 2,65	1832 2207
95,8	1,90 .. 1,95	1984 2035
		0,01921 .. 0,02106

$$Y = 62,90 \dots 68,95$$

Die Collimatorspalte war stets sehr schmal, um die Erwärmung der Flüssigkeit durch Absorption der Lichtstrahlen möglichst zu verringern.

Ich vermag vor der Hand diese Schwankungen in der Grösse der Streifenverschiebung, die sich auch für Wasser bei verschiedenen Versuchsreihen fanden (vgl. § 3), nicht zu erklären, und bin geneigt, darin ein besonderes Verhalten der Flüssigkeiten zu sehen, das der elastischen Nachwirkung bei festen Körpern entspricht, analog den früher von mir¹⁾ bei der Cohäsion der Flüssigkeiten beobachteten Erscheinungen.

Bei Aether scheint y/p mit wachsendem Druck zuzunehmen. Der unter dem horizontalen Strich angegebene Mittelwerth bezieht sich nur auf die drei letzten Beobachtungen bei kleinen Druckkräften. Bei der grossen Empfindlichkeit des Brechungsexponenten dieser Flüssigkeit gegen Temperaturschwankungen und der Unmöglichkeit, Verdampfung und dadurch hervorgerufene Abkühlung vollständig zu hindern, sind aber diese Versuche weniger genau, als bei den übrigen Flüssigkeiten.

Den Brechungsexponenten der benutzten Flüssigkeiten bestimmte ich mit einem Steinheil'schen Hohlprisma von 60° und einem Oertling'schen Kreise, der noch Ablesungen von zwei Secunden gestattete. Ein direct in $1/10$ Grade getheiltes Thermometer tauchte in die Flüssigkeit des Hohlprismas. Das Minimum der Ablenkung für Natronlicht wurde bei mehreren Temperaturen in der Nähe von r^0 beobachtet und daraus durch Interpolation der Brechungsexponent für r^0 gefunden.

Ausser Streifenverschiebung und Brechungsexponenten habe ich in der folgenden Tab. XI auch noch die aus diesen Grössen mit Hülfe der Gl. (9_a), (9_b), (9_c) berechneten Werthe der Compressibilität μ_a , μ_b , μ_c und die direct beobachteten Werthe der Compressibilität μ aus Tab. IV angegeben.

1) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 568. 1877.

XI.

Flüssigkeit	Y	Temp. τ^0	Brechungs- exponent n	Compressibilität mit Streifenverschieb. beob. berechnet			
				$\mu \cdot 10^6$	$\mu_a \cdot 10^6$	$\mu_b \cdot 10^6$	$\mu_c \cdot 10^6$
Glycerin	18,17	20,53°	1,4689	25,09	22,81	27,14	19,60
Rüböl	46,24	20,3	1,4753	59,61	57,80	68,30	49,08
Mandelöl	45,42	17,0	1,4720	55,19	56,67	67,46	48,59
Olivenöl	46,47	20,5	1,4690	63,32	58,34	69,42	50,09
Wasser	26,02	20,42	1,3330	46,14	46,04	52,60	41,78
Schwefelkohlenstoff	73,89	15,0	1,6710	62,62	64,88	81,17	50,80
Terpentinöl	66,56	19,7	1,4712	79,14	77,76	92,56	66,68
Steinöl	61,07	19,4	1,4484	74,58	74,96	88,72	64,94
Alkohol	61,53	20,18	1,3616	101,41	100,2	115,4	89,84
Aether	86,96	18,0	1,3587	142,65	144,83	166,6	130,4
Benzol aus Steinkohlen- theer	(56,74)	20,3°	1,4995	63,97	(66,95)	—	—
Benzol aus Benzoësäure (Glasrohr)	54,50	15,80	1,5041	65,44	63,71	76,54	53,88
Benzol aus Benzoësäure (Nickelröhre)	62,90	17,61	1,5027	66,96	73,72	88,53	62,37
	68,95	"	"	"	80,81	97,05	68,37

Der Vollständigkeit wegen sind die Beobachtungen an Wasser aus § 3 mit aufgenommen.

Sieht man vom Benzol ab, dessen unregelmässiges Verhalten keine sicheren Schlussfolgerungen gestattet, so findet bei allen Flüssigkeiten, wie bei Wasser, eine Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den aus den optischen Versuchen mit Hülfe von Gl. (9_a) berechneten Werthen der Compressibilität statt. Die Unterschiede sind nicht grösser als die Unsicherheit, mit der auch die directen Bestimmungen der Compressibilität wegen des Einflusses der Gefässwände behaftet sind.

Die nach den anderen Gl. (9_b) und (9_c) aus dem optischen Verhalten berechneten Werthe der Compressibilität μ_b und μ_c weichen von den direct beobachteten μ so erheblich ab, dass die Unterschiede durch Beobachtungsfehler nicht erklärt werden können.

Es würde dies für die Annahme sprechen, dass bei constanter Temperatur und verschiedenem Druck

für die von mir untersuchten Flüssigkeiten die spezifische Brechung:

$$\frac{n-1}{\sigma} = \text{const.}$$

ist, oder dass die Decimalen des Brechungsexponenten proportional der Dichtigkeit zunehmen.

5. Ich habe versucht, mit derselben Methode die Aenderung des Brechungsexponenten des Glases durch hydrostatischen Druck zu bestimmen, indem ich die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Versuchsröhre *A* im Metalltrog *B* des Interferenzapparates (Fig. 2) zum Theil durch zwei lange auf der hohen Kante polirte Glasstreifen ersetze.

Eine grössere Glasplatte wurde von den Hrn. C. A. Steinheil Söhne in zwei gleiche Streifen *S*₁ und *S*₂ zerschnitten, deren Endflächen von 19,2 mm Höhe und 5,7 mm Breite polirt, genau planparallel und 106,4 mm voneinander entfernt waren.

Der eine dieser Glasstreifen *S*₁ wurde in einen etwas längeren Kasten aus vernickeltem Messing mit Plangläsern auf den Endflächen eingeschoben und durch kleine an den vier Ecken aufliegende Klammern aus Hartgummi darin festgehalten. Der Kasten *A* (Fig. 5) bestand aus einer Messingröhre mit rechteckförmigem Querschnitt (21 mm hoch und 8 mm breit) und zwei seitlichen Ansatzröhren, wie bei den für die Compression der Flüssigkeiten benutzten Glas- oder Metallröhren. Auf die eben geschliffenen Endflächen der rechteckförmigen Röhre wurden mit Colophoniumkitt oder Siegellack planparallele Gläser *P*₁ *P*₂ aufgekittet, welche seitlich 5 mm weit über die Seitenwände der Röhre hervorragten. Zwischen diesen hervorragenden Glasplatten wurde der zweite Glasstreifen *S*₂ ausserhalb der viereckigen Nickelröhre mit Bindfaden befestigt.

Der Apparat wurde durch die Ansatzröhren mit ausgekochtem Wasser gefüllt und in den mit Wasser gefüllten Metalltrog *B* des Interferenzapparates (Fig. 1 u. 2) eingesetzt. Die eine Ansatzröhre wurde mit Kork geschlossen, die andere durch Kugelröhre, Kork und *T*-Rohr mit Luftpumpe und Quecksilbermanometer verbunden.

Der Hohlraum des Messingkastens, soweit er nicht mit Glas, sondern mit Wasser ausgefüllt war, hatte zuerst eine Länge von 33,1 mm, die später auf 18,6 mm und schliesslich auf 9,1 mm verkürzt wurde.

Bei der Verminderung des Luftdruckes zeigte sich stets eine Verschiebung der Interferenzstreifen im Sinne einer Beschleunigung des Strahlenbündels, welches durch das dilatierte Glas und Wasser gegangen war. Bei Herstellung des ursprünglichen Luftdruckes gingen die Interferenzstreifen in die ursprüngliche Lage zurück.

Die Verschiebung der Interferenzstreifen geschah also in demselben Sinne, war aber erheblich kleiner, als wenn die ganze viereckige Nickelröhre *A* mit Wasser gefüllt gewesen wäre.

Wenn der Druck *p* zwischen 180 mm und 700 mm schwankte, nahm die Streifenverschiebung *y* proportional dem Druck zu, betrug aber für Licht der Fraunhofer'schen Linie *D* niemals mehr als 0,6 Streifen.

Um die von der Compression des Glases herrührende Streifenverschiebung zu erhalten, muss man von der beobachteten Streifenverschiebung die von der Wassersäule im Innern der viereckigen Nickelröhre *A* herrührende Verschiebung abziehen. Ist *W* die Länge dieser Wassersäule, so würde für Licht der Fraunhofer'schen Linie *D* und eine Atmosphäre Druck die dem Glase allein entsprechende Streifenverschiebung sein:

$$\frac{y}{p} 760 - \frac{W \cdot 26,02}{1000}.$$

Durch Multiplication mit $\frac{1000}{106,4}$ erhält man hieraus die Streifenverschiebung *Y*, welche ein Glasstreifen von 1000 mm Länge bei Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre herbeiführen würde.

In vier voneinander unabhängigen Versuchsreihen, bei denen jedesmal die Planparallelgläser *P₁P₂* an den Enden der viereckigen Röhre *A* frisch aufgekittet wurden, fand ich folgende Resultate.

**XII. Streifenverschiebung für Linie *D*
durch hydrostatischen Druck von einer Atmosphäre
auf Glasstreifen von 106,4 mm und eine Wassersäule von
W mm Länge.**

Nr.	Wasser- länge <i>W</i>	Temp. <i>r</i> ⁰	Streifenverschiebung durch			<i>F</i> 1000 mm Glas
			totale beob.	Wasser	Glas	
1.	33,1	19,3 ⁰	0,633	0,861	-0,228	-2,142
2.	18,6	18,9	0,630	0,484	0,146	+1,337
3.	18,6	16,8	0,528	0,484	0,044	+0,413
4.	9,1	17,3	0,140	0,237	-0,097	-0,912

Hiernach würde bei den Versuchsreihen 1 und 4 der Brechungsexponent des Glases durch Compression abgenommen, nach den Versuchsreihen 2 und 3 durch Compression zugenommen haben. Obwohl die Messungen jeder einzelnen Versuchsreihe genügende Uebereinstimmung zeigten, geben doch die verschiedenen Versuchsreihen ganz voneinander abweichende Resultate.

Zwischen den einzelnen Versuchsreihen wurde, um den Einfluss der Wassersäule *W* zu verkleinern, die viereckige Nickelröhre verkürzt und umgearbeitet. Es scheint jedoch nicht, als ob dieselbe überhaupt wesentlichen Einfluss gehabt, sich durch den Druck geworfen oder ihre Gestalt geändert hätte. Bei vollkommen planparallelen Gläsern *P₁P₂* hätte eine solche Gestaltsänderung der Nickelröhre auch keinen Einfluss auf die Streifenverschiebung haben können.

Zur Controle wurde die viereckige Nickelröhre bei 125 mm Länge nur mit Wasser gefüllt. Es fand sich:

$$\frac{y}{p} = 0,004\,156,$$

was einer Streifenverschiebung von 25,2 φ für 1000 mm Länge und eine Atmosphäre Druck geben würde, also nahezu dasselbe Resultat, wie die früheren Versuche in Tab. VII und XI.

Der Elasticitätscoefficient der beiden Glasstreifen *S₁S₂* wurde durch besondere Biegungsversuche bestimmt und:

$$E = 5702 \frac{\text{kg}}{\text{qmm}}$$

gefunden. Die Volumeneinheit des betreffenden Glases würde also für eine Druckzunahme von einer Atmosphäre abnehmen um:

$$\mu = \frac{0,01550}{E} = 0,000\,002\,718.$$

Aus den beiden Glasstreifen $S_1 S_2$ wurde ein Jamin'scher Compensator gebildet und an diesem mit der früher von mir beschriebenen Methode¹⁾ der Brechungsexponent für die Fraunhofer'sche Linie D bestimmt. Ich fand:

$$n = 1,5170.$$

Aus diesen Werthen von μ und n berechnet sich für Glas von 1000 mm Länge und eine Atmosphäre Druck mit Gl. (9a) die Streifenverschiebung:

$$Y = +2,384 \varphi$$

unter der Voraussetzung, dass bei Glas wie bei Flüssigkeiten die specifische Brechung für verschiedenen Druck constant bleibt.

Wie man sieht, weichen die Zahlen der letzten Spalte in Tab. XII von diesem berechneten Werthe Y bedeutend ab. Am nächsten kommt noch, vom Vorzeichen abgesehen, das Resultat der Versuchsreihe 1, wo der Streifen das erste Mal comprimirt wurde.

Leider bin ich bei diesen Versuchen zu der Ueberzeugung gekommen, dass es sehr schwer halten wird, auf diesem Wege Grösse und Sinn der durch hydrostatischen Druck hervorgerufenen Aenderung des Brechungsexponenten für Glas zu bestimmen. Sie ist jedenfalls klein, so klein, dass sie innerhalb der Fehlergrenzen meines Apparates fällt. Es ist auch fraglich, ob unsere jetzigen technischen Hülfsmittel ausreichen, Glasstücke von grösserer Länge als 100 mm mit planparallelen Flächen in genügender Reinheit und Durchsichtigkeit herzustellen.

Heidelberg, März 1883.

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 132. p. 211. 1868.

II. *Ueber die Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und deren Legirung im festen und im geschmolzenen Zustande; von Ernst B. Hagen.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 6—18.)

Wenn H. Kopp¹⁾ 1855 in seiner Arbeit „über die Volumenänderung einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen“ zuerst die Frage aufwarf, in welchen Beziehungen wohl bei demselben Körper die Raumerfüllung im festen und im geschmolzenen Zustande stehe, und gleichzeitig seine Ansicht dahin aussprach, dass es wohl noch eine geraume Zeit währen würde, bis eine erschöpfende Antwort hierauf würde gegeben worden sein, so hat sich diese seine Vermuthung vollkommen bestätigt. Wir sind der Beantwortung jener Frage trotz der langen Reihe inzwischen verflossener Jahre kaum einen Schritt näher gekommen. Denn so viele und so genaue Bestimmungen der Wärmeausdehnungscoëfficienten der Elemente in starrem Zustande auch vorliegen, so gering ist doch die Zahl der bisher in geschmolzenem Zustande untersuchten, einfachen Körper. Unter den Metalloiden sind es der Schwefel und der Phosphor — und dieses wiederum waren bisher die einzigen Elemente überhaupt —, deren Ausdehnungscurve man ganz, d. h. unterhalb wie oberhalb des Schmelzpunktes jener kennt, während von den Metallen (mit Ausnahme des Quecksilbers) kein einziges hinsichtlich seiner Wärmeausdehnung im geschmolzenen Zustande bisher untersucht worden war. Freilich stehen derartigen Untersuchungen zum Theil fast unüberwindliche Hindernisse wegen der hohen Schmelzpunkte der metallischen Elemente entgegen, von welch' letzteren man doch zunächst weitere Aufschlüsse hätte erwarten dürfen, da sich bei ihnen die Verhältnisse ungleich viel einfacher als bei den der Untersuchung leichter zugänglichen, chemischen Verbindungen zu gestalten pflegen.

Es ist demnach hier noch ein weites Feld der Forschung geboten und nach den interessanten Beziehungen zwischen

1) Kopp. Lieb. Ann. 93. p. 129—232. 1855.

den Ausdehnungscoefficienten der Körper im starren Zuge einerseits und ihrem Atomgewicht, dem Schmelzpunkt, der spec. Wärme, dem Siedepunkt, der Härte und der Capillaritätsconstante andererseits, welche von Lothar Meyer¹⁾, Carnelley²⁾, Wiebe³⁾, Pictet⁴⁾ und Mohr⁵⁾ aufgefunden sind, scheint mir die Hoffnung nicht ungegründet, dass wir ähnliche Beziehungen auch hinsichtlich der Wärmeausdehnung der geschmolzenen Körper (z. B. ihrer Volumenänderung beim Schmelzen und der latenten Schmelzwärme etc.) auffinden werden. Allerdings ist gegenwärtig noch das Material, auf Grund dessen man nach derartigen Beziehungen suchen könnte, viel zu gering; ja selbst über die rein qualitative Erscheinung, ob nämlich Volumenvergrösserung oder Volumenverringerung im Momente des Erstarrens eintrete, gehen die Ansichten der verschiedenen Beobachter mehr auseinander, als man von vornherein glauben sollte. Eine ziemlich vollständige Zusammenstellung der diesbezüglichen, in ihren Resultaten sich fast sämmtlich widersprechenden Angaben haben Nies und Winckelmann⁶⁾ in ihrer Arbeit „über die Volumenänderungen einiger Metalle beim Schmelzen“ gegeben und glauben für 6 von den 8 von ihnen untersuchten Metallen, nämlich für das Sn, Zn, Bi, Sb, Fe, Cu die merkwürdig genug klingende Thatsache nachgewiesen zu haben, dass diese Metalle sich beim Erstarren ausdehnen, sodass das feste Metall specifisch leichter wäre als das geschmolzene. Keinesfalls hat dieser Satz allgemeine Gültigkeit, beispielsweise für das Quecksilber und das nunmehr von mir untersuchte Natrium, Kalium und deren Legirung trifft er jedenfalls nicht zu, und es hat Eilhard Wiedemann⁷⁾ neuerdings gerade für das Zinn, für welches haupt-

1) Lothar Meyer, *Mod. Theor. d. Chem.* p. 152. 1880. 4. Aufl.

2) Carnelley, *Chem. Ber.* **12**. p. 440. 1879. *Phil. Mag.* (5) **8**. p. 305 bis 324. 1879.

3) Wiebe, *Chem. Ber.* **12**. 788. 1879.

4) Pictet, *Compt. rend.* **88**. p. 855—857. 1879.

5) Mohr, *Lieb. Ann.* **196**. p. 183.

6) Nies u. Winckelmann, *Wied. Ann.* **18**. p. 43—83. 1881.

7) E. Wiedemann, *Wied. Ann.* **17**. p. 561—576. 1882.

sächlich Nies und Winckelmann ihren Satz bewiesen zu haben glaubten, durch „vorläufige“, von ihm angestellte, dilatometrische Versuche gezeigt, dass sich dasselbe beim Erstarren zusammenzieht, sodass uns hierdurch auch wiederum die anderen Angaben jener Herren als zweifelhaft erscheinen müssen, und dies um so mehr, als ihnen auch W. Chandler Roberts und J. Wrightson¹⁾ hinsichtlich des Cu, Pb, Sn, Zn, Ag, Fe und Ch. v. Markham²⁾ hinsichtlich des Eisens widersprechen. —

Was nun den Gegenstand vorliegender Untersuchung selbst anlangt, so hatte ich mir die Aufgabe gestellt:

- 1) durch Messung der Verlängerung beim Erwärmen,
- 2) nach der von Kopp eingeführten dilatometrischen Methode

die Wärmeausdehnung des Natriums, des Kaliums und der von beiden gebildeten, merkwürdiger Weise bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen K|Na-Legirung im festen und im geschmolzenen Zustande zu untersuchen.

Von diesen drei Körpern war bisher nur das feste Natrium hinsichtlich seines Ausdehnungscoefficienten einer experimentellen Prüfung, und zwar durch de Lucchi³⁾ unterworfen worden, und ich will seine Arbeit, da sie in ihrem Resultat vollkommen von dem durch meine Untersuchung ergebenen abweicht, hier zunächst etwas näher besprechen. De Lucchi stellte seine Versuche nach der hydrostatischen Methode an und fand eine grosse Abhängigkeit des Wärmeausdehnungscoefficienten des festen Natriums von der Temperatur, die sich in der für den mittleren Ausdehnungscoefficienten k zwischen 0 und 40° aufgestellten Formel:

$$k = (0,000\,141\,778 + 0,000\,000\,52t + 0,000\,000\,002\,6t^2)$$

sowohl, wie auch darin ausspricht, dass bei ihm die das Volumen von 1 g Natrium bei verschiedenen Temperaturen darstellende Curve (Fig. 6) stark gekrümmt ist, während sie meinen Versuchen zufolge eine fast völlig gerade Linie bildet.

1) W. Chandler Roberts u. J. Wrightson, Nat. 24. p. 240. 1881; Beibl. 5. p. 817. 1881.

2) v. Markham, Dingl. Journ. 242. p. 391. 1881.

3) de Lucchi, Atti del R. Istit. Veneto (5) 6. p. 445—464. 1880.

Es fragt sich, wie diese Verschiedenheit zu erklären sei. Leider fehlen jedoch zu einer gründlichen Discussion der de Lucchi'schen Versuchsergebnisse die hinreichenden Anhaltspunkte, und ich muss mich daher darauf beschränken, sie im allgemeinen einer Kritik zu unterwerfen. De Lucchi benutzte zu seinen Versuchen einen etwa 18 cc grossen Na-Cylinder, der an einem dünnen Draht hängend in verschieden warmem Steinöl gewogen wurde. Dazu musste zunächst jedes Mal sein absolutes Gewicht bestimmt werden, was auf die Weise geschah, dass er, mit Filtrirpapier abgetrocknet, rasch in ein abtarirtes, mit Steinöl gefülltes Glas gebracht und die Gewichtszunahme des letzteren ermittelt wurde. Wenn nun auch hierbei das Gewicht des verwendeten Natriums nur sehr wenig falsch sich wird ergeben haben, so liegt doch gerade in diesem Punkte eine Fehlerquelle, die grösser ist, als sie auf den ersten Blick erscheinen mag. Während des Abtrocknens mit Fliesspapier überzieht sich nämlich das Natrium (vorausgesetzt, dass es zuvor oxydfrei war) sofort mit einer dünnen Schicht Oxyd, und diese letztere, infolge ihrer ausnehmend grossen Hygrokopicität, an ihrer Aussenseite wiederum mit einer dünnen, aus der Luft aufgenommenen Feuchtigkeitsschicht. Dieses bewirkt, dass die entstandene, gallertartig am Metall fest haftende Oxydhydrat-schicht und die ihr zufolge am Metall sich allmählich ausscheidenden Wasserstoffbläschen das Volumen des Natriums bei der hydrostatischen Wägung zu gross erscheinen lassen. Diesen Fehlerquellen wirken andere entgegen, welche davon herrühren, dass die Flüssigkeit und das eingetauchte Metall eventuell lange Zeit hindurch — wie Erman¹⁾ nachgewiesen hat — nicht die gleiche Temperatur haben, und dass dadurch Flüssigkeitsströmungen im Steinölbade die Versuchsergebnisse so lange trüben werden, als eben nicht Temperaturgleichheit in allen Theilen erreicht ist. De Lucchi wog nun bei der hydrostatischen Wägung das Natrium in einem mit Steinöl gefüllten Bechergläschen, welches selbst wiederum in einem grösseren stand, das im Sandbade auf

1) Erman, Pogg. Ann. 9. p. 557. 1827.

die gewünschte Temperatur erwärmt wurde. Hierdurch haben wir Grund anzunehmen, dass Flüssigkeitsströmungen im inneren Becherglase an dessen Wand auf- und in seiner Mitte abwärts gingen, welche letzteren das scheinbare Gewicht des untersuchten Metalls zu gross, sein Volumen also zu klein erscheinen lassen mussten. Dieses ist um so wahrscheinlicher, als de Lucchi zunächst stets das Steinölbad auf die betreffende Temperatur erwärmte und erst dann den kalten Natriumzylinder hineinhängte. Ferner spricht besonders der Umstand gegen die Zulässigkeit der hydrostatischen Methode in diesem Falle, dass Steinöl bekanntlich kein einfacher Körper, sondern ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen sehr verschiedener Zusammensetzung und sehr verschiedener Flüchtigkeit ist, sodass de Lucchi beim Wägen des Natriums in hoch erhitzen Steinöl eventuell einen ganz anderen Körper vor sich hatte, aus dem er das Volumen des eingetauchten Metalls erschloss, als bei niederen Temperaturen. Der Hauptmangel der de Lucchi'schen Versuche liegt eben darin, dass etwaige Fehler in der Kenntniss der Ausdehnung des Steinöls bei seinen Versuchen ganz in das Resultat hineingehen, was um so bedenklicher ist, als das Steinöl der Natur des Experimentes nach stets in einer grossen Fläche mit Luft in Berührung war, sodass Absorption von Sauerstoff aus der Luft, Oxydation des Natriums, Abdunsten der leichter flüchtigen Bestandtheile des Steinöls u. s. w. eintreten musste.

Bei meinen Versuchen hingegen sind die soeben erwähnten Fehlerquellen thunlichst vermieden, vor allem können Mangelhaftigkeiten in der Kenntniss der Ausdehnung des Steinöls die erhaltenen Endresultate nur wenig getrübt haben, da das Gewicht des zu den dilatometrischen Versuchen verwendeten Metalles durchschnittlich 40 bis 50 g, das des Steinöls hingegen nur 0,4 bis höchstens 2,6 g betrug, die Ausdehnung des letzteren also stets klein war gegen die des eingeschlossenen Metalles. Und da nun meine in ganz getrennten Parallelreihen durchgeföhrten, dilatometrischen sowohl wie Längenausdehnungsversuche nahezu identische Werthe für den Ausdehnungscoëfficienten lieferten, so glaube ich wohl mit Recht, meine Angaben, im Gegensatz zu denen von

de Lucchi für das feste Natrium erhaltenen, als die richtigen ansehen zu dürfen.

Im Nachfolgenden werde ich zunächst im ersten Theil die nöthigen Angaben über die Reinheit des Metallmaterials, dessen Schmelzpunkt und specifisches Gewicht, die Herstellung und Eigenschaften der flüssigen K|Na-Legirung mittheilen und dann im zweiten Theil die Ausdehnungsversuche und deren Ergebnisse erörtern.

I. Theil.

I. Analyse des Metallmaterials.

Das zu den Versuchen dienende Natrium und Kalium war zum einen Theil aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, zum anderen Theil aus der von Theodor Schuchardt in Görlitz bezogen. Alle vier Metallsorten erwiesen sich als fast vollkommen rein bei der chemischen Untersuchung, welche Prof. Hempel in Dresden in seinem Laboratorium ausführen zu lassen die Güte hatte. Es waren zu dem Zwecke 6 bis 7 g der beiden Na- und K-Sorten an der Luft oxydirt, das Oxydhydrat in Wasser gelöst (ohne Rest löslich) und mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Die so erhaltenen Chlormetalle ergaben folgende Analysen:

Chlornatrium

(von Schuchardt)

0,75 % Wasser

nicht bestimmbar Spuren KCl und anderer Bestandtheile.

(von Kahlbaum)

0,64 % Wasser

nicht bestimmbar Spuren KCl und anderer Bestandtheile.

Chlorkalium

(von Schuchardt)

0,48 % Wasser nebst organ. Substanz

0,31 „ unlöslich in Wasser

99,2 „ KCl

Spur von NaCl

(von Kahlbaum)

0,54 % Wasser nebst Spuren von organ. Substanz

0,4 „ unlöslich in Wasser

98,7 „ KCl

starke React. auf NaCl

Sa. = 99,99 %

Sa. = 99,64 %

Die in obigen Analysen erwähnte organische Substanz röhrt offenbar von Steinöl her, von dem das Metall nicht ganz befreit war. Rechnet man die an der letzten Analyse

an 100 fehlenden 0,36% als NaCl und berechnet daraus den Gehalt des metallischen Kaliums an Natrium durch Abzug des Chlors, so ergibt sich Na = 0,27%, wobei man noch zu berücksichtigen hat, dass ein Theil dieses Natriumgehaltes daher stammen wird, dass die Oxydation des Metalles von mir in einer Porzellan- und nicht — wie es hätte geschehen sollen — in einer Silberschale vorgenommen worden war. Eben diesem Umstände werden wohl auch die 0,31, resp. 0,4% (nach dem Eindampfen mit HCl) in Wasser unlösliche Substanz — vermutlich SiO₂ — ihren Ursprung zu verdanken haben.

II. Hinsichtlich des Schmelzpunktes des Natriums und des Kaliums weichen die Angaben der verschiedenen For- scher sehr beträchtlich von einander ab. Es geben an für das

Natrium	Kalium
Regnault ¹⁾ 97,6°	56°
Bunsen ²⁾ 95,6°	62,5°
Quincke ³⁾ 90°	58°

Diese verschiedenen Angaben finden zum Theil ihre Erklärung in der Unreinheit der verwendeten Substanzen, zum Theil aber auch beruhen sie in der Methode der Schmelzpunktsbestimmung selbst. Zuverlässige Resultate kann man bei Metallen, welche vor dem völligen Schmelzen sich erweichen, nur durch die von Regnault zuerst angewendete Messung der Erstarrungs-, nicht der Schmelztemperatur erhalten. Ich habe seine Versuche wiederholt und dazu eine beträchtliche Menge geschmolzenen, mit einer dünnen Schicht Steinöl bedeckten Metalles in einem kleinen Becherglas erkalten lassen. Das Natrium war bis 130° erhitzt worden, das in Zehntelgrade getheilte Thermometer fiel bis 96,9⁴⁾, stieg dann plötzlich bis auf 97,6°, blieb fast sechs Minuten constant bei dieser Temperatur stehen, fiel innerhalb der nächsten 1^{1/2} Minuten ganz langsam um 1^{1/10}°, und dann erst trat ein weiteres

1) Regnault, Pogg. Ann. 98. p. 410—413. 1856.

2) Bunsen, Lieb. Ann. 125. p. 367—368. 1863.

3) Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 642. 1868.

4) Alle angegebenen Temperaturen sind, wenn nöthig, für den „herausragenden Faden“ corrigirt.

rasches Sinken der Temperatur ein. Schmelzpunkt des Na danach = $97,6^{\circ}$. (Dieser Werth und die Beobachtung selbst stimmt genau mit der Regnault'schen überein.)

Aehnlich verhielt es sich mit dem Kalium. Dasselbe wurde bis 100° erwärmt, dann abkühlen gelassen und die Temperatur von 15 zu 15 Secunden notirt. Auch hier zeigte sich zunächst eine Ueberschmelzung, es sank die Temperatur bis 61° , stieg darauf plötzlich bis $62,1^{\circ}$, um etwa drei Minuten constant zu bleiben, und dann wieder zunächst sehr langsam, später rasch zu fallen. Schmelzpunkt des K hiernach = $62,1^{\circ}$, welche Zahl mit der von Bunsen angegebenen nahe zusammenfällt. Sowohl beim Na wie bei dem K wird diese Erscheinung der Temperaturänderung während des Erstarrens und Erkaltens vollkommen erklärlich durch die Gestalt der Ausdehnungskurve der beiden Metalle in der Nähe ihres Schmelzpunktes (siehe Fig. 12).

III. Nicht weniger als die Angaben hinsichtlich des Schmelzpunktes variiren die über das specifische Gewicht. Sie schwanken beispielsweise bei dem Natrium bei den verschiedenen Beobachtern zwischen:

0,972 und 0,988.

Es schien mir anfangs nicht undenkbar, dass dieses seinen Grund vielleicht darin hätte, dass sich beim Erstarren eines gegossenen Natriumstückes in dessen Inneren infolge der grossen Volumenverringerung im Momente des Festwerdens mehr oder minder grosse Hohlräume gebildet haben könnten. Aller Wahrscheinlichkeit nach müsste dieses bei grösseren Stücken dann einen erheblicheren Fehler hervorrufen als bei kleineren. Indess gaben drei Stücke gegossenen Natriums von etwa 28, 27 und 36 g Gewicht die fast genau übereinstimmenden Werthe für das specifische Gewicht:

0,9685, 0,9689, 0,9685 bei $16,9^{\circ}$

und liessen auch beim Auseinanderschneiden keinerlei Höhlung in ihrem Innern entdecken. Dieses ging auch noch zur Evidenz hervor aus Versuchen, bei denen ich einen etwa 25 cc grossen, in ein Glasrohr von passender Gestalt eingeschmolzenen Natriumzylinder im Oersted'schen Sympiezometer, das für diesen Zweck mit Steinöl gefüllt war, einem Druck

von etwa 15 Atmosphären längere Zeit hindurch aussetzte. Das Volumen des Na nahm dabei um etwa 37 cmm an Volumen ab und zeigte keine nennenswerthe bleibende Volumenverringerung, nachdem der Druck wieder auf den der Atmosphäre erniedrigt war. Vermuthlich wird also das zu den erwähnten Bestimmungen der früheren Beobachter verwendete Na nicht rein gewesen sein.

Als genaueste Zahlenangabe folgt aus meinen Versuchen für die chemisch reinen Körper:

Specifiches Gewicht des Na = 0,9725 } bei 0°
" " " K¹) = 0,8642 }

IV. Herstellung und Eigenschaften der K|Na-Legirung.

Die bereits erwähnte K|Na-Legirung wird durch Zusammenschmelzen von Natrium und Kalium im Verhältniss der Atomgewichte (23:39) erhalten. Sie bildet ein in ihrem Aeusseren dem Quecksilber ähnliches, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall vom specifischen Gewicht 0,8905 (beim Schmelzpunkt 4,5°).

Gay-Lussac und Thenard²), welche diesen merkwürdigen Körper entdeckt³) haben, geben an, dass sich bei Sauerstoffzutritt in ihm zunächst stets das Kalium oxydire, dass bei einer Zusammensetzung aus zehn Theilen Kalium und einem Theil Natrium die Legirung auf Steinöl schwimme

1) Die direct als Mittel von mehreren gefundene Zahl war 0,8645, daraus durch Berechnung mit Zugrundelegung des specifischen Gewichts des Na und der auf p. 441 angeführten Analysenwerthe die oben angegebene für chemisch reines K erhalten.

2) Gay-Lussac und Thenard, *Recherches physico-chimiques faites sur la pile, sur la préparation chimique et les propriétés du potassium et sodium etc.* 1. p. 110. 1811.

3) Die Legirung ist von R. Wagner (*Journ. f. prakt. Chemie* 55. p. 489. 1852) von neuem entdeckt worden, der, ausgehend von der bekannten Thatsache, dass ein nach Aequivalenten zusammengesetztes Gemisch von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali eine Schmelze gibt, die schon bei erheblich niedrigerer Temperatur schmilzt als jedes der Salze für sich allein, die Vermuthung aussprach, dass eine Legirung von NaK existiren müsse, deren Schmelzpunkt niedriger als der jedes der beiden Metalle sei.

(von R. Böttger¹⁾ als unrichtig erkannt) und behaupten, dass man den Gehalt an Kalium von 0,3 bis zu zehn Theilen auf einen Theil Natrium variiren könne und doch stets bei 0° flüssige Legirungen erhalte, während bei grösserem Natriumgehalt die Masse spröde und krystallinisch werde. Sie erwähnen diesen Punkt besonders, weil sich hierdurch die so sehr verschiedenen Zahlenangaben bezüglich des Schmelzpunktes des Kaliums und des Natriums erklären. Es genügt eben, mit einer relativ sehr geringen Menge des einen Metalls das andere zu verunreinigen, um den Schmelzpunkt des letzteren sofort beträchtlich hinunterzurücken. Indess ganz richtig sind die eben erwähnten Angaben Gay-Lussac's und Thenard's nicht, und wenn sie behaupten, dass man beim Zusammenschmelzen von Natrium und Kalium innerhalb der angeführten Gewichtsverhältnisse Legirungen erhalte, die noch bei 0° flüssig seien, so darf man daraus nicht schliessen, dass deren Schmelzpunkt etwa unterhalb 0° liege. Alle diese Legirungen zeigen nämlich in höchst auffälliger Weise die Erscheinung der Ueberschmelzung. So konnte ich z. B. eine Röhre, in welcher eine kleine Menge vollkommen reiner, oxydfreier Legirung (23 Gewichtstheile Na auf 39 K) im Vacuum eingeschlossen war, bis auf 0° abkühlen und trotz des heftigsten Schüttelns das Metall nicht zum Erstarren bringen. Nur als das Rohr bis auf - 8 oder - 10° abgekühlt ward, fand ein plötzliches Festwerden der ganzen Masse statt, welche letztere erst bei + 4,5° wieder schmolz. Durch eine ähnliche Beobachtung haben sich offenbar Gay-Lussac und Thenard täuschen lassen. — Eine aus 10 Theilen K und 1 Theil Na zusammengesetzte Legirung war meinen Versuchen zufolge bei 22,5° noch vollkommen, bei 17° jedoch schwerflüssig und bei 15° breiig, während eine aus 3 Gewichtstheilen Na und 1 K bestehende Legirung schon bei 45° anfing, breiartig zu werden. Es scheidet sich dabei zunächst eine leichter fest werdende Masse in feinen Krystallnadeln aus, während ein anderer geringer Theil auch bei niedriger Temperatur noch flüssig

1) Böttger, Journ. f. prakt. Chemie 1. p. 303. 1834.

bleibt. Verreibt man unter Steinöl die zuletzt erwähnte, breiartige Masse in einem Mörser mittelst eines Pistills, so löst sich die vorher ausgeschiedene feste Masse, in der noch flüssigen bei Zimmertemperatur wiederum auf. Es scheint demnach hier etwas Ähnliches vorzuliegen wie die von Eilhard Wiedemann¹⁾ beobachtete Thatsache der mehrfachen Schmelzpunkte der Metallegirungen. Indess habe ich diese Erscheinungen, welche immerhin eine weitere Beobachtung verdienen, nicht näher untersucht, und es beziehen sich meine Versuche ausschliesslich auf die nach Atomgewichtsverhältnissen zusammengesetzte Kalium-Natrium-Legirung. — Für die Bestimmung des Schmelzpunktes dieser letzteren diente der in Fig. 7 und 8 dargestellte Glasapparat. In die Kugel *B* desselben wurde zunächst eine grössere Menge Kalium und Natrium (das sorgfältig vom daran haftenden Steinöl befreit war) im Verhältniss der Atomgewichte hingekommen und darauf das Einfüllrohr *D* vor der Glasbläserlampe zugeschmolzen, der Apparat mit der Luftpumpe verbunden und nach dem Evacuiren durch Erhitzen der Kugel *B* bis zum Schmelzen des Metallinhaltes die Legirung erzeugt. Hierauf wurde der Apparat bei *E* von der Luftpumpe abgeschmolzen und so geneigt, dass ein Theil der blanken Legirung aus der sie verdeckenden Oxydschicht hervorsah. Bewahrte man in dieser Stellung etwa eine Nacht hindurch den Apparat auf, um durch Absorption durch die Legirung selbst den etwa noch rückständigen Sauerstoffrest des Luftinhaltes fortzuschaffen, so konnte man alsdann durch Kippen des Apparates die Legirung vollkommen rein und oxydfrei²⁾ nach der Kugel *A* überführen, welche letztere hierauf bei *F* von der Kugel *B* abgeschmolzen wurde. Bei der Abkühlung des bis zu $\frac{3}{4}$ seines Volumens mit der K|Na-Legirung angefüllten Schmelzpunktsbestimmungskolbens (Fig. 8) fiel das in das eingeklammerte Röhrchen³⁾ *C* des Apparates eingeführte Thermometer zunächst bis $+1,4^{\circ}$, stieg dann plötzlich

1) Eilhard Wiedemann, Wied. Ann. 3. p. 237. 1878.

2) In ähnlicher Weise verfuhr C. E. Long bei Herstellung kry stallisierten Natriums. Chem. Soc. Qu. J. 13. p. 122. 1861.

3) Dasselbe war mit einigen Tropfen Quecksilber gefüllt.

bis auf $4,5^{\circ}$ (Corr.), verharrte einige Zeit bei dieser Stellung, um dann langsam zu fallen. Verschiedene Controlversuche ergaben genau dasselbe Resultat, und wir haben daher die Temperatur $4,5^{\circ}$ als den Schmelzpunkt der nach Atomgewichtsverhältnissen zusammengesetzten K|Na-Legirung anzusehen.

Stellt man sich in der angegebenen Art die Legirung dar, und war vor dem Ueberführen derselben nach *A* aller Sauerstoff durch Absorption entfernt, hatte man außerdem die verwendeten Glasröhren und -kugeln mit der allergrößten Sorgfalt gereinigt und getrocknet, so haftet die K|Na-Legirung ebenso wenig wie reines Quecksilber am Glase, verhält sich in reibungselectrischer Beziehung gegen letzteres gleichfalls wie Quecksilber, zeigt eine sehr schöne Silberfarbe und bildet Tropfen von sehr beträchtlicher Höhe. Durch Messung dieser letzteren gelang es mir, nach der von Quincke¹⁾ zuerst angewendeten Methode die Capillaritätskonstante²⁾ zu bestimmen.

Bezüglich der übrigen physikalischen Eigenschaften der K|Na-Legirung bemerke ich noch, dass die interessanten Versuche Obach's³⁾ ergeben haben, dass ein Electrolysiren der Legirung nicht möglich ist, wie das früher fälschlich behauptet wurde.

II. Theil.

I. Bestimmung des linearen Ausdehnungscoefficienten des festen Na und K durch Längenmessung.

Zum Zwecke der Bestimmung der linearen Ausdehnungscoefficienten durch Längenmessung wurden die Metalle Na und K in fingerstarke Stäbe von ungefähr 400 mm Länge gegossen. Als Form diente eine unten geschlossene Papierröhre, auf deren oberes Ende ein als Trichter dienendes, abgesprengtes Fläschchen mittelst eines Korkes aufgesetzt war. Die Röhre und das Trichterfläschchen selbst waren

1) Quincke, Pogg. **134**. p. 356. 1868.

2) Hagen, Verhandl. d. physik. Ges. in Berlin **18**. p. 7. 1882.

3) Obach, G. Wiedemann's Electr. **1**. p. 502. 1882. Pogg. Ann. Ergbd. **7**. p. 280. 1868.

mit heissem Steinöl gefüllt und wurden ausserdem in einen mit heissem Steinöl gefüllten, weiteren Glascylinder gesenkt, in welchem sie nach dem Eingiessen des geschmolzenen Metalls bis zur völligen Abkühlung gelassen wurden. Dann herausgehoben, wurden die Metallstäbe unter Steinöl von ihrer Papierhülle befreit und nahe den Enden kurze Stecknadeln, deren Köpfe als Marken für die Längenmessungen dienen sollten, senkrecht zur Längsrichtung der Stäbe eingesteckt. Ein so vorgerichteter, in eine weite, dünnwandige Glasröhre eingeschmolzener Natrium- und ein ebensolcher Kaliumstab wurde in einem langen, mit Glasfenstern versehenen Wasserbadkasten horizontal übereinander liegend verschieden hohen Temperaturen zwischen 0 und 50° ausgesetzt und die Abstände zwischen den Stecknadelmarken jedesmal gemessen. Zu dem Zwecke waren auf dem verschiebbaren Schlitten einer als Horizontalkathetometer eingerichteten Theilmaschine zwei stark vergrössernde Fernrohre aufgesetzt, welche auf den oberen, resp. den unteren Metallstab eingestellt wurden. Auf jede der Marken wurden regelmässig mindestens zehn verschiedene Einstellungen gemacht und deren Mittel genommen, dann die gleiche Anzahl an dem anderen Ende der beiden Stäbe ausgeführt und nun zur Controle bei unveränderter Temperatur dieselben Messungen in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Die ersten Messungen gaben jedoch ganz unsichere Resultate; erst als die Stäbe zunächst einmal bis über die Temperatur erhitzt waren, bis zu welcher die Versuche ausgedehnt werden sollten, nahmen die Stäbe von da ab Längen an, die constant für jede der betreffenden Temperaturen waren. Diese Beobachtungen lieferten eine Reihe von Punkten, welche, graphisch aufgetragen, auf einer nahezu geraden Linie lagen und sich sehr wohl durch die Formel:

$$l_t = A + Bt$$

darstellen liessen. Um die Zahlenrechnung zu verkürzen, wurden nur die Ueberschüsse $y = (a + bt)$ der Länge l_t über 380 mm beim Na und über 358 mm beim K in die Rechnung eingeführt und so durch die Ausrechnung der Werthe a und b mittelst der Methode der kleinsten Quadrate für y

auch nur den Ueberschuss über 380, resp. 358 mm erhalten. Letztere Grössen selbst wollen wir mit a_0 bezeichnen, sie sind zu den durch die Rechnung erhaltenen Werthen von $(a + bt)$ hinzuzufügen, um die Länge des betreffenden verwendeten Stabes für die Temperatur t zu ergeben. In den nachstehenden beiden Tabellen ist neben die durch Beobachtung gefundene Grösse y die mittelst der erhaltenen Constantenwerthe:

$$\left. \begin{array}{l} a = 0,596 \\ b = 0,02664 \end{array} \right\} \text{für Na} \quad \text{und} \quad \left. \begin{array}{l} a = 0,618 \\ b = 0,03063 \end{array} \right\} \text{für K}$$

berechnete gesetzt, und unter Δ der Fehler zwischen Beobachtung und Berechnung aufgeführt.

Tabelle I.

$$\begin{aligned} t &= \text{Temp.} \\ y &= \text{Ueberschuss der beob. Länge über 380 mm beim Na,} \\ &\quad \text{resp. 358 mm beim K.} \end{aligned}$$

Natriumstab.

t	y	y ber.	Δ
49,8°	1,88	1,92	+0,04
20,3	1,12	1,14	+0,02
20	1,13	1,13	±0
18,5	1,14	1,09	-0,05
7	0,82	0,78	-0,04
45,5	1,86	1,81	-0,05
19,5	1,09	1,12	+0,03
34,4	1,49	1,51	+0,02
33,4	1,49	1,49	±0
0,9	0,58	0,62	+0,04

Mittl. Beob.-Fehler = ± 0,038

Werthe der Constanten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 380 \\ a &= 0,596 \\ b &= 0,02664. \end{aligned}$$

Tabelle II.

$$\begin{aligned} y &= a + bt \\ y &= \text{Ueberschuss der beob. Länge über 380 mm beim Na,} \\ &\quad \text{resp. 358 mm beim K.} \end{aligned}$$

Kaliumstab.

t	y	y ber.	Δ
49,8	2,14	2,14	0
20,3	1,23	1,24	+0,01
20	1,29	1,23	-0,06
18,5	1,15	1,19	+0,04
7	0,82	0,83	+0,01
45,5	2,06	2,01	-0,05
19,5	1,14	1,22	+0,08
34,4	1,65	1,67	+0,02
33,4	1,64	1,64	0
0,9	0,70	0,65	-0,05

Mittl. Beob.-Fehler = ± 0,046

Werthe der Constanten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 358 \\ a &= 0,618 \\ b &= 0,03063. \end{aligned}$$

Diese Werthe, auf die Länge 1 bei 0° umgerechnet, ergeben als mittleren linearen Ausdehnungscoefficienten ϵ zwischen 0 und 50° die Zahlen:

für das Natrium $\epsilon = 0,000\,070$

„ „ Kalium $\epsilon = 0,000\,085$.

Obwohl nun die beobachteten Verlängerungen:

bei dem Na zwischen 0 und 50° etwa 1,3 mm

„ „ K „ 0 „ 50° „ 1,4 mm

betrugen, also immerhin recht gut messbare Grössen ausmachten, so darf man doch diesen Versuchen keine besonders grosse Zuverlässigkeit zutrauen, da es immerhin zweifelhaft bleibt, ob die Temperatur von so langen Stäben, wie sie hier verwendet wurden, in allen Theilen gleichförmig war, wenn schon das Wasser des Bades constant durch eine mittelst eines kleinen Wassermotors¹⁾ getriebene Rührvorrichtung durcheinander bewegt worden war. Die Längenmessungen selbst übrigens geschahen nie, ohne dass zuvor die Temperatur des Bades schon seit etwa einer Stunde möglichst constant erhalten wäre, während welcher Zeit die Stablänge mehrfach gemessen wurde.

II. Bestimmung der cubischen Ausdehnungscoefficienten. (Dilatometrische Methode.)

Ungleich viel genauer und zuverlässiger als die Längenausdehnungsversuche sind die nach der dilatometrischen Methode angestellten. Dieselben wurden in zwei Abtheilungen durchgeführt, in deren einer die Wärmeausdehnung der festen Metalle, in der anderen die der geschmolzenen untersucht wurde. Bei den letzteren enthielten die Dilatometer nichts als nur das betreffende Metall, sie repräsentirten also grosse Thermometer, deren Flüssigkeit das betreffende geschmolzene Metall selbst war, während die Dilatometer, in welchen die Ausdehnung der Metalle im starren Zustande und ihr Verhalten während des Schmelzens untersucht wurde, das Natrium und Kalium eingebettet in Steinöl enthielten. Die Herstellung dieser Dilatometer war eine ausnehmend schwierige, die erst nach vielen missglückten Versuchen gelang.

Ohne auf die Vorversuche einzugehen, will ich hier nur bemerken, auf welche Punkte bei der Construction besonders Rücksicht zu nehmen war, und zu dem Zwecke diejenigen Erörterungen hier anführen, welche H. Kopp²⁾ in

1) sog. Nähmaschinenmotor (von Möller u. Blum, Berlin SW, 88 Zimmerstr. — Preis 50 M.)

2) Kopp, Lieb. Ann. 93. p. 133. 1855.

seiner bereits erwähnten, ausgezeichneten Arbeit beim Vergleichen der von ihm erdachten dilatometrischen und der anderen bekannten Methoden, die Ausdehnungscoefficienten fester Körper zu bestimmen, macht. Er hebt hervor, „dass bei allen derartigen Untersuchungsweisen, nämlich sowohl bei Anwendung von Gewichts-, resp. Volumenthermometern, wie auch bei den zu gleichem Zwecke ausgeführten spec. Gewichtsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen, die Genauigkeit des Endresultats dadurch beeinträchtigt werde, dass es abhängig ist von der Kenntniss der Ausdehnung der zu Hülfe genommenen Flüssigkeit und des festen Körpers, den man als Material des Dilatometers oder der Unterlage, auf welcher man den festen Körper in der Flüssigkeit abwägt, benutzt. Die dadurch entstehende Unsicherheit ist um so grösser, je kleiner das Volumen der zu untersuchenden, festen Substanz gegen das Gesamtvolumen von fester Substanz und Flüssigkeit (bei dilatometrischen Versuchen) oder gegen das Volumen der Unterlage (bei hydrostatischen Versuchen) ist. Die Unsicherheit ist ferner um so grösser, je kleiner die Ausdehnung des zu untersuchenden festen Körpers gegen die der angewandten Flüssigkeit, und je grösser die Unsicherheit der Ausdehnung der angewandten Flüssigkeit ist. Die Unsicherheit der Kenntniss der Ausdehnung und damit in noch höherem Maasse des Endresultats kann endlich noch vergrössert werden, wenn die Flüssigkeit, welche man verwendet, während des Versuches sich in ihrer Natur ändert.“

Es fragte sich, ob es möglich sein würde, die soeben erörterten Fehlerquellen bei den zu den Bestimmungen dienenden Dilatometern in gewünschter Weise zu umgehen. Indess gelang dieses vollkommen durch Herstellung von Dilatometern, bei welchen die Menge des das betreffende Metall in sich einschliessenden Steinöls nur ein kleiner Bruchtheil (im ungünstigsten Falle $\frac{1}{16}$, im günstigsten $\frac{1}{100}$) des verwendeten Metalles war.

Herstellung der Dilatometer und Anstellung der Versuche.

An eine etwa 50 cc fassende Kugel *A* wurde einerseits ein calibrirtes, 400 mm langes, in Millimeter getheiltes Ca-

pillarrohr, andererseits — wie aus Fig. 9 ersichtlich — eine weite, lange Glasröhre *C* angeschmolzen, deren zu der Kugel *A* führendes Zwischenstück *D* ziemlich eng und dabei dickwandig genug war, um später nach Evacuirung der Röhre abgeschmolzen werden zu können. Am oberen Ende war das getheilte Capillarrohr *F* zu einer kleinen Kugel *B* aufgeblasen. Es wurde nun zunächst das ganze Rohr leer gewogen, dann eine jedenfalls für die Füllung der Kugel *A* ausreichende Menge gut von Steinöl abgetrockneten Metalles in das Rohr *C* gebracht, dieses letztere zugeschmolzen und das so vorgerichtete, bei *E* mit der Luftpumpe verbundene Rohr evaciirt. Durch Schmelzen des im Rohr *C* enthaltenen Metalles und schwaches Neigen des Rohres konnte man es hierauf — analog wie auf p. 446 bei der Legirung angegeben — dahin bringen, dass das blanke, geschmolzene Metall aus seiner, es verdeckenden Oxydhaut herausschlüpfte und bei hinreichend langem Liegenlassen des bei *E* von der Luftpumpe abzuschmelzenden Rohres allen, beim Auspumpen etwa noch zurückgebliebenen Sauerstoff absorbierte, sodass nunmehr durch erneutes Schmelzen des Metalles und Umkehren der ganzen Röhre letzteres völlig blank und oxydfrei in die Dilatometerkugel *A* übergegossen und diese gänzlich damit erfüllt werden konnte. Hierauf liess man den Metallinhalt der Kugel *A* erkalten, entfernte durch Erhitzen des Zwischenrohres *D* und Zurückkippen das in ihm enthaltene Metall und schmolz alsdann das Dilatometerrohr bei *D* von der Röhre *C* ab. Letztere wurde geöffnet, ihr Metall- und Metalloxydinhalt entleert und das mit Alkali-metall gefüllte, durch Abschmelzen des Rohres *C* erhaltene, allseitig geschlossene Dilatometer (Fig. 10) und die von ihm abgeschmolzenen Rohrtheile *C* und *E* wieder zurückgewogen. Die Gewichtszunahme gegen die frühere Wägung ergab das Gewicht des in der Dilatometerkugel *A* enthaltenen Natriums, resp. Kaliums. Beim darauf folgenden Abschneiden der Dilatometerspitze *E* unter Steinöl¹⁾ erfüllte sich die Kugel *B*

1) Letzteres erhalten durch fractionirte Destillation sog. „Kaiseröls.“ Die leicht siedenden Theile waren abdestillirt worden, das Steinöl selbst längere Zeit mit metallischem Natrium behandelt.

und das ganze Capillarrohr mit Steinöl, und es handelte sich nun darum, einen Theil davon so in die Dilatometerkugel *A* zu bringen, dass es sich zwischen die Metallkugel und die Glaswand legte und erstere also vollkommen in sich einschloss. Zu dem Ende erhitzte man den Metallinhalt der Kugel *A* oberflächlich bis zum Schmelzen und liess die Dilatometerkugel zwischen den Fingern abwechselnd rechts und links herum rasch rotiren; hierdurch trat allmählich eine ganz dünne, das Glas benetzende Schicht Steinöl zwischen das Metall und die Glaswand, und wenn man dann, während das Dilatometer sich abkühlte, letzteres fortwährend in der angegebenen Weise herumdrehte, so zog sich die Metallkugel mehr und mehr zusammen, neues Steinöl drang aus dem Capillarrohr nach, und die erstarre Metallkugel lag vermittelst dieses Kunstgriffes schliesslich vollkommen frei und beweglich eingebettet in einer sehr dünnen Steinölschicht. Auf diese Weise wurden je zwei Natrium- und zwei Kaliumdilatometer hergestellt. Für die Ausdehnungsversuche wurden sie (zur Vermeidung der Explosionsgefahr bei etwaigem Zerspringen) in weite, unten geschlossene und mit Steinöl gefüllte Messingröhren eingestellt und darin stehend in einem grossen Kessel¹⁾ erhitzt, dessen Wasserinhalt gleichfalls wie bei allen anderen Versuchen durch einen kleinen Wassermotor ständig umgezürtzt wurde. Die Messungen selbst erfolgten abwechselnd bei höheren und dann wieder bei niederen Temperaturen, auch wurde je nach Bedarf — um auch in der Nähe des Schmelzpunktes und oberhalb desselben Messungen mit den gleichen Metallmassen anstellen zu können, ein Theil des Steinölinhaltes durch ein capillares Röhrchen herausgehoben oder zugefügt und durch Wägung das jedesmalige Steinölgewicht ermittelt.

Nachdem die Versuche über die Wärmeausdehnung des festen Natriums und Kaliums abgeschlossen waren, entleerte man die Dilatometer ihres Inhaltes und richtete sie zu neuen Versuchsreihen behufs Bestimmung der Ausdehnung des verwendeten Steinöls und des Glases vor.

1) Derselbe war mit doppelten Wänden und Watteeinlage versehen.

Bevor ich auf die Ergebnisse dieser Versuche eingehe, will ich hier zunächst gleich noch die Herstellung derjenigen Dilatometer kurz erwähnen, vermittelst deren die Ausdehnungscoefficienten der geschmolzenen Metalle bestimmt werden sollten. Die Form der zu den Dilatometern verwendeten Glasapparate zeigt Fig. 11. Das obere Ende der capillaren Messröhre war schräg nach unten umgebogen und zu zwei, etwa $1\frac{1}{2}$ ccm grossen Kugelchen *B* und *E* aufgeblasen. Die Füllung der Dilatometergefässe mit Metall geschah ganz analog wie es auf p. 452 angegeben mit dem einzigen Unterschiede, dass hier das geschmolzene Metall auch in das getheilte Capillarrohr und die Kugelchen *B* und *E* eingeführt, und *A* selbst bis auf etwa 2 ccm damit gefüllt wurde. Das Rohr *C* wurde darauf wieder bei *D* abgeschmolzen. Da die ganze Dilatometerröhre bis auf etwa 0,02 mm Druck mittelst einer Quecksilberluftpumpe evakuiert war, so konnte man durch vorsichtiges Erhitzen des Dilatometers bis zum Schmelzen seines Metallinhaltes ohne grosse Schwierigkeit aus den — wie vorher erwähnt — gleichfalls mit Metall erfüllten Kugelchen *B* und *E* soviel davon in das Dilatometergefäß *A* nachgiessen, dass sich nun dieses ganz mit geschmolzenem Metall erfüllte. War das geschehen, so wurde durch zweckentsprechendes Neigen, resp. Umkehren des Dilatometers soviel Metall aus dem getheilten Capillarrohr heraus und nach dem Kugelchen *B* wieder zurückgegossen, bis, wenn man nun das Dilatometer wieder aufrichtete, und alles Metall eben geschmolzen war, der Stand desselben im Capillarrohr *F* nahe an dessen unterem Ende war. In dieser Weise wurde ein mit Na, mit K und mit der K|Na-Legirung gefülltes Dilatometer hergestellt. Um den Metallinhalt jedes derselben zu erfahren, wurde das überflüssige, in den Kugelchen *B* und *E* abgegossene Metall ganz nach *E* übergeführt und letzteres Kugelchen *E* hierauf vom Dilatometer abgeschmolzen, geöffnet, von seinem Metallinhalt befreit und sammt dem fertig mit Metall gefüllten Dilatometer zurückgewogen. Die zu diesem Dilatometer bestimmten Röhren mussten auf das sorgfältigste gereinigt und getrocknet sein, da sonst eine Adhäsion des Metalles an der

Wand des Glases würde eingetreten sein. Hatte man jedoch diese Bedingung erfüllt, so war die Kuppe des geschmolzenen Metalles genau so spiegelnd blank, und ihr Stand genau so scharf ablesbar wie bei jedem Quecksilberthermometer. Das zu wählende Grössenverhältniss zwischen dem Volumen der Dilatometergefässe *A* und dem der capillaren Messröhre war durch Vorversuche ermittelt worden. Sollten die Dilatometer zum Versuche gebraucht werden, so hatte man durch Erwärmen derselben mittelst einer Bunsen'schen Flamme zunächst die im Capillarrohr enthaltene Metallmasse zum Schmelzen zu bringen, schritt darauf von oben nach unten mit dem weiteren Erwärmen vor, bis alles geschmolzen war, und brachte erst dann die Röhren in den schon geheizten Thermo- staten, dessen Oelinhalt durch stetes Umrühren auf gleichförmiger Temperatur erhalten wurde.

Das Volumen der Dilatometergefässe bis zur Nullmarke im capillaren Rohre wurde hier wie auch bei den früher erwähnten Dilatometern erst nach Beendigung der Versuchsreihen und nach Entleerung¹⁾ der Dilatometer durch Quecksilberwägung bestimmt, während das Caliber der getheilten Capillarröhren schon vorher ermittelt war.

Die Ausführung der Wärmeausdehnungsversuche selbst liess im Vergleich zu den grossen experimentellen Schwierigkeiten, mit denen die Herstellung der zu ihnen dienenden dilatometrischen Apparate verknüpft war, an Einfachheit nichts zu wünschen übrig. Bei allen Versuchen wurde stets der ganze Inhalt der Dilatometer auf die betreffende Temperatur erhitzt. Es ist dieses für die Zuverlässigkeit der Versuchsergebnisse von Nutzen, besonders wenn man bei der Bestimmung der Ausdehnung fester Körper gezwungen ist, als „Uebertragungsflüssigkeit“ eine solche von hohen Wärmeausdehnungscoëfficienten, wie hier z. B. das Steinöl, zu benutzen.

Was das Temperaturintervall angeht, innerhalb dessen die Ausdehnung untersucht ward, so erstreckten sich bei den

1) Die untere, capillar ausgezogene Spitze des Dilatometers wurde dazu abgeschnitten und durch sie das geschmolzene Metall entleert.

festen Metallen Na und K die Versuche von 0° bis zum Schmelzpunkt, bei der festen K|Na-Legirung von -14° an aufwärts, bei dem geschmolzenen Natrium bis 170° , bei dem Kalium bis 110° und bei der Legirung bis 100° . Die bei noch höheren Temperaturen angestellten Beobachtungen mussten verworfen werden, weil dann durch das erhitzte, geschmolzene Metall regelmässig Zersetzung des Glases, resp. minimaler Mengen von Steinöl, die trotz aller Sorgfalt bei der Herstellung in den Röhren noch zurückgeblieben waren, einzutreten begann.

Zur Berechnung der Versuche.

Sämmtliche Temperaturmessungen unter 100° sind mit einem in Zehntelgrade getheilten Normalthermometer, die über 100° liegenden mit einem in ganze Grade getheilten, calibrirten Thermometer gemessen, eventuell für den „herausragenden Faden“ corrigirt. Alle Gewichtsangaben sind auf die Wägung im luftleeren Raume reducirt. Die zu den Dilatometern verwendeten Capillarröhren waren aus einer grösseren Zahl von Röhren als die besten hinsichtlich der Gleichförmigkeit ihres Calibers ausgewählt, auf der Theilmaschine in Millimeter getheilt, nach der Theilung nochmals calibrirt und ihr Volumen bestimmt. Eine für jede derselben aufgestellte Corrections-tabelle erlaubte, das Volumen jedes der Dilatometergefässe bis zu einem beliebigen Theilstrich für 0° sofort anzugeben. Sämmtliche Dilatometergefässe waren aus einer und derselben Glasmöhre geblasen, deren Ausdehnungscoefficient in zwei verschiedenen Dilatometern untersucht, die nahe übereinstimmenden Werthe:

$$3\beta = 0,000\,028\,4, \quad 0,000\,028\,3$$

ergab. Zur Bestimmung der Ausdehnung des Steinöls wurden gleichfalls zwei, zu einer sehr befriedigenden Uebereinstimmung führende Versuchsreihen angestellt. Die Curve für das Volumen V_t von 1 g Steinöl mittelst der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, ergab für die Constanten der Formel:

$$V_t = a + bt + ct^2$$

die Werthe:

$$a = 1,22826 \text{ ccm}, \quad b = 0,001\,067, \quad c = 0,000\,001\,364,$$

vermittelst deren das Volumen für jeden Temperaturgrad zwischen 0 und 100° ausgerechnet und zu einer Tabelle zusammengestellt wurde.¹⁾ (Mittlerer Beobachtungsfehler für das Volumen von 1 g bei der ersten Reihe: $\pm 0,0002$ bei der zweiten $\pm 0,00016$). Hiernach war es leicht, das Volumen von 1 g des betreffenden Metalles für jede Beobachtungs-temperatur aus den Versuchen abzuleiten. Die erhaltenen Daten wurden auf Coordinatenpapier aufgetragen, um einen Ueberblick über die Ausdehnungskurve und einen Anhalt betreffs der für sie zu wählenden Formel zu erhalten, die Rechnung selbst jedesmal nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt und dazu die für derartige Zwecke sich vorzüglich eignende Thomas'sche Rechenmaschine²⁾ benutzt.

Versuchsergebnisse.

Ich gebe im Nachfolgenden zuvörderst für jedes der untersuchten Metalle stets die Grösse der verwendeten Dilatometer, deren Metall- und eventuell Steinölinhalt an, stelle dann in einer Tabelle die Daten des Versuches und in einer zweiten neben den für die Berechnung mittelst der Methode der kleinsten Quadrate dienenden Zahlengrundlagen die durch die berechneten Constanten sich ergebenden Zahlenwerthe, sowie die Fehler Δ der Einzelbestimmungen zusammen.

Am Schluss dieses Abschnittes lasse ich eine tabellarische Zusammenstellung der wichtigeren, numerischen Zahlenwerthe folgen.

Den Verlauf der Ausdehnung der untersuchten Metalle unterhalb wie oberhalb ihres Schmelzpunktes zeigen die in Fig. 12 dargestellten Curven, welche das Volumen von 1 g des betreffenden Metalles angeben.

1a. Ausdehnung des festen Natriums. Schmelzpunkt 97,6°.

Zu den Ausdehnungsversuchen dienten zwei mit Nr. III und IV bezeichnete Dilatometer, deren Herstellung auf p. 451 angegeben wurde.

1) Da die Ausdehnung des Steinöls viel gleichförmiger als die des Weingeistes ist, so möchte es sich empfehlen, anstatt der üblichen Alkoholthermometer solche mit Steinöl für niedrige Temperaturen zu verwenden.

2) Von A. Burkhardt in Glashütte (Königr. Sachsen) bezogen.

Die Versuchsdaten sind folgende:

Tabelle III.

	Dilatometer III	Dilatometer IV
Vol. des leeren Dilatometers bis zur Nullmarke	47,072 7 ccm	51,325 1 ccm
Vol. des Intervalles 0 bis 1 mm des Capillarrohres	0,002 853	0,002 906
Gewicht des Natriums	44,0551 g	48,1221 g
Gewicht der verwendeten Steinölmengen	1 1,4719 2 0,7018 3 1,4732 4 0,8573	1,5201 1,7010 0,9165 —

Daten der Ausdehnungsversuche.

 t = Temp., v = Vol. von 1 g Na bei t° .

Dilatometer III.

Dilatometer IV.

t	v	t	v	t	v	t	v
	ccm		ccm		ccm		ccm
0°	1,02830 ¹⁾	95,5°	1,05060 ²⁾	0°	1,02821 ³⁾	95,5°	1,05061 ⁹⁾
17,35	3221	95,3	5059	17,35	3198	95,3	5058
40,7	3732	97,6	5281	60	4161	97,6	5380
50	3942	97,7	5327	46,1	3842	97,7	5373
50,2	3947	97,65	5379	45,3	3824	97,65	5415
60,5	4194	97,6	5424	18,5	3225	97,6	5461
60,1	4176	97,4	5489	19,7	3251	97,4	5524
46,1	3857	97,05	5532	0	2819	97,05	5554
45,3	3835	97,8	5697	37,2	3643	97,8	5647
18,6	3235	98,9	5909	69,8	4404	98,9	5984
31,3	3519	99,4	6511 ⁵⁾	79,9	4657	99,4	6510
41,1	3742			18,9	3228		
49,7	3940	0	1,02823 ⁴⁾	85,2	4794	100	1,07882 ¹⁰⁾
55,2	4065	16,9	8217	92,3	4977		(Na geschmolzen)
58,4	4158	80,55	4677	94,7	5037		
19,7	3261	93	4998				
0	2830	95	5049				
37,2	3656	96	5080				
69,8	4422	96,6	5112 ⁶⁾				
79,9	4666	97	5144				
18,9	3239	97,5	5242 ⁶⁾				
85,2	4800	98,1	5372				
92,3	4984						
94,7	5048	99,7	1,07868 ⁷⁾				
			(Na flüssig)				

1) Steinölmenge 1. 2) Steinölmenge 2. 3) Sehr rasches Steigen.
 4) Steinölmenge 3. 5) Rasches Steigen. 6) Sehr rasches Steigen.
 7) Steinölmenge 4. 8) Steinölmenge 1. 9) Steinölmenge 2. 10) Steinölmenge 3.

Wie aus den Beobachtungen hervorgeht, ist die Volumenänderung zwischen 0 und 95° nahezu proportional der Temperaturzunahme, zwischen 95 und 97° beginnt die Ausdehnungskurve rasch anzusteigen, im Momente des Schmelzens tritt sprungweise eine Volumenvergrösserung von beinahe 2½% ein. Es wurden daher auch nur die zwischen 0 und 95° beobachteten Punkte zur Berechnung der Ausdehnungskurve des festen Natriums verwendet.

In der nachfolgenden Tab. IV sind die zur Berechnung der Constanten a , b , c der Formel:

$$v_t' = (a + bt + ct^2),$$

nöthigen Zahlenangaben unter t und v_t' zusammengestellt, und es sind dabei zur Vereinfachung der numerischen Rechnung von allen den für das Volumen von 1 g Natrium bei t^0 gefundenen Volumengrössen (siehe Tab. III) die überall wiederkehrenden Ziffern 1,028 fortgelassen. Diese Zahl will ich und analog die ihr entsprechenden, später bei den anderen, resp. geschmolzenen Metallen wiederkehrenden mit a_0 bezeichnen und ihren Betrag bei jeder Tabelle, welche die Grundlagen zur und die Resultate der Constantenbestimmung enthält, unter den letzteren mit angeben. Wir hätten alsdann jedesmal die Grösse a_0 zu den mit Hülfe der Constanten a , b , c gefundenen Werthen von:

$$v_t = (a + bt + ct^2)$$

hinzuzufügen, um so das Volumen bei t^0 von 1 g des betreffenden Metalles zu erhalten. Um die Ausdehnungscoëfficienten jedoch in der gewöhnlichen Form anzugeben, haben wir die gefundenen Werthe des Volumens bei t^0 auf das Volumen bei 0° als Einheit zu beziehen, d. h. wir müssen die durch unsere Berechnung gefundenen Werthe von b und c durch $(a_0 + a)$ dividiren. Bezeichnen wir die so erhaltenen neuen Werthe mit B und C , so ergeben sie, in die Formel:

$$v_t = v_0 (1 + Bt + Ct^2)$$

eingesetzt, das Volumen des betreffenden Metalles bei t^0 , dessen Grösse v_0 bei 0° gleich der Einheit ist.

Tabelle IV.

Dilatometer III.

t	v_t'	v_t' berechn.	Δ	t	v_t'	v_t' berechn.	Δ
0	0,000030	0,000034	+ 0,00004	50	0,01142	0,01147	+ 0,00005
0	30	34	+ 4	50,2	1147	1152	+ 5
0	23	34	+ 11	55,2	1265	1270	+ 5
16,9	417	398	- 19	58,4	1353	1346	- 7
17,3	421	406	- 15	60,1	1376	1386	+ 10
18,6	435	435	0	60,5	1394	1396	+ 2
18,9	439	441	+ 2	69,8	1622	1621	- 1
19,7	461	459	- 2	79,9	1866	1869	+ 3
31,3	719	718	- 1	80,5	1877	1884	+ 7
37,2	856	851	- 5	85,2	2000	2001	+ 1
40,7	932	932	0	92,3	2184	2180	- 4
41,1	942	941	- 1	98	2198	2198	0
45,3	1035	1038	+ 3	94,7	2248	2241	- 7
46,1	1057	1056	- 1	95	2249	2249	0
49,7	1140	1140	0	95,3	0,02259	0,02257	- 2

$$\Sigma \Delta = -0,00001$$

mittlerer Beobachtungsfehler = $\pm 0,000\ 032$

Werthe der Constanten:

$$a_0 = 1,028 \quad a = 0,000\ 345 \quad b = 0,000\ 210\ 9 \quad c = 0,000\ 000\ 233\ 7.$$

Dilatometer IV.

t	v_t'	v_t' berechn.	Δ	t	v_t'	v_t' berechn.	Δ
0	0,00021	0,00025	+ 0,00004	46,1	0,01042	0,01042	0,00000
0	19	25	+ 6	60	1361	1371	+ 10
17,3	398	393	- 5	69,8	1604	1609	+ 5
18,5	425	420	- 5	79,9	1857	1860	+ 3
18,9	428	428	0	85,2	1994	1998	- 1
19,7	451	446	- 5	92,3	2177	2175	- 2
37,2	843	837	- 6	94,7	2237	2237	0
45,3	1024	1024	0	95,3	2258	2252	- 6

$$\Sigma \Delta = -0,00002$$

mittlerer Beobachtungsfehler = $\pm 0,00005$

Werthe der Constanten:

$$a_0 = 1,028 \quad a = 0,000\ 248 \quad b = 0,000\ 208\ 5 \quad c = 0,000\ 000\ 264\ 6.$$

Formel:

$$\text{Volumen von 1 g Na (bei } t^{\circ} \text{)} \dots = a_0 + (a + bt + ct^2).$$

Wie aus den in Tabelle IV zusammengestellten Werthen der Constanten a , b , c und a_0 hervorgeht, lässt sich das Volumen v_t von 1 g festen Natriums bei t° auf Grund der

durch die Dilatometerversuche ermittelten Constanten darstellen durch die Gleichungen:

$$(Dil. III) \left\{ \begin{array}{l} v_t = 1,028 \text{ ccm} \\ + (0,000345 + 0,0002109 t + 0,0000002337 t^2) \text{ resp.} \end{array} \right.$$

$$(Dil. IV) \left\{ \begin{array}{l} v_t = 1,028 \text{ ccm} \\ + (0,000248 + 0,0002085 t + 0,0000002646 t^2); \end{array} \right.$$

daraus folgt, wenn man das Volumen bei 0° als Einheit wählt, für die Temperatur t° das: *

$$(Dil. III) \text{ Vol} = (1 + 0,0002051 \cdot t + 0,0000002273 \cdot t^2), \text{ resp.}$$

$$(Dil. IV) = (1 + 0,0002028 \cdot t + 0,0000002573 \cdot t^2),$$

sodass wir unseren obigen Bezeichnungen zufolge haben für das:

	Dilat. III	Dilat. IV
<i>B</i>	= 0,0002051	0,0002028
<i>C</i>	= 0,0000002273	0,0000002573

Hieraus würde der mittlere lineare Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 50° sich zu:

$$\epsilon = 0,0000721$$

berechnen, während die auf p. 447—450 besprochenen Längenausdehnungsversuche den Werth:

$$\epsilon = 0,000070 \text{ ergeben hatten.}$$

	Dilat. III	Dilat. IV
Vol. von 1 g Na bei 0°	1,02835	1,02825 ccm
Spec. Gewicht bei 0°	0,9724	0,9725

1b. Ausdehnung des geschmolzenen Natriums.

Zu den Versuchen diente eines der auf p. 454 beschriebenen Dilatometer. Die Beobachtungen graphisch aufgetragen, ergaben als Ausdehnungskurve eine gerade Linie, deren Neigung gegen die Abscissenaxe steiler ist als die der Ausdehnungslinie des festen Natriums. Die einzelnen Versuchsdaten, sowie die zur Berechnung der Constanten a und b der Formel:

$$v'_t = (a + b t)$$

nöthigen Zahlengrundlagen und die Constanten selbst sind in Tabelle V angegeben:

Tabelle V.

Geschmolzenes Natrium.

Vol. des leeren Dilatometers bis zur Nullmarke	29,597 8 ccm	bei 0°
„ „ Intervalle 0 bis 1 mm des Capillarrohres	0,002 774 „	
Gewicht des Natriums	27,636 3 g	

Versuchsdaten.

Ausrechnung.

t	Vol. von 1 g Na v	$\tau = (t - 100^\circ)$	v' berechnet	δ
109,9°	1,0804	9,9°	0,0104	0,01050
119,9	833	19,9	138	+ 2
118	828	18	128	+ 13
116,9	825	16,9	125	+ 1
128,6	859	28,6	159	+ 2
127	856	27	156	+ 02
126,9	855	26,9	155	+ 09
137,1	886	37,1	186	+ 05
136,6	885	36,6	185	0
148,8	920	48,8	220	+ 15
147,8	917	47,8	217	+ 15
158	949	58	249	+ 01
157,2	948	57,2	248	+ 13
168	977	68	277	+ 2
168,7	981	68,7	281	+ 01
167,6	980	67,6	280	+ 22
158,2	950	58,2	250	+ 03
148,3	922	48,3	222	+ 2
138,8	893	38,8	193	+ 14
135,8	885	35,8	185	+ 24
113,9	818	13,9	118	+ 1
101,3	1,0768	1,3	0,0088	0,00793

$$\Sigma \delta = -0,0002$$

Mittlerer Beobachtungsfehler = $\pm 0,00016$.

Werthe der Constanten der Formel

$$\text{für das Vol. von 1 g (bei } t^\circ \text{)} \dots V_t = a_0 + [a + b(t - 100^\circ)]$$

$$a_0 = 1,07 \text{ ccm} \quad a = 0,007 539 \text{ ccm} \quad b = 0,000 2995 \text{ ccm} \quad \tau = t - 100^\circ$$

Berechnet man mittelst der durch die Constantenermittlung erhaltenen Werthe:

$$a_0 = 1,07$$

$$a = 0,007 539$$

$$\tau = t - 100^\circ,$$

$$b = 0,000 2995$$

das Volumen eines Grammes Na beim Schmelzpunkte desselben, so findet man es = 1,07682 ccm (spec. Gew.) = 0,9287, und wenn man auf diese Grösse v_0 als Einheit das Volumen des geschmolzenen Natriums bezieht, so erhält man es gegeben durch: $v_t = v_0 \cdot \{1 + 0,000 2781 (t - \sigma)\}$, wo σ den Schmelzpunkt 97,6° des Natriums bedeutet.

Eine werthvolle Controle für die Richtigkeit dieser Angaben besteht darin, dass die beiden zu den Ausdehnungsbestimmungen des festen Na verwendeten Dilatometer Nr. III und IV, in welchem schliesslich die Metalle bis zum Schmelzen erhitzt wurden (siehe Tab. III), bei den Temperaturen:

99,7°, resp. 100° zu den Zahlen,

1,0787 ccm und 1,0788 ccm für das Volumen von 1 g führten.

Sprung des Volumens im Moment des Schmelzens 2,5 Proc.

2a. Ausdehnung des festen Kaliums.

(Schmelzpunkt = 62,1°).

Zu den Versuchen dienten zwei mit Nr. I und II bezeichnete Dilatometer (deren Herstellung auf p. 451 angegeben). Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen, auf Coordinatenpapier aufgetragen, ergeben, dass zwischen 0 und 50° die Ausdehnungskurve fast ganz gerade ist. Oberhalb der Temperatur 50° findet ein rasches Wachsen des Ausdehnungscoefficienten statt, sodass die Ausdehnungskurve zwischen 50° und dem Schmelzpunkt sehr steil ansteigt und innerhalb dieses Temperaturintervall ein Volumenvermehrung von $\frac{1}{2}$ Proc. statthalt, während die Ausdehnung im Moment des Schmelzens etwa 2,6 Proc. ausmacht. Es findet hiernach ein wesentlicher Unterschied gegen die beim Na beobachtete Erscheinung statt. Während dort die Volumenänderung fast ausschliesslich von der plötzlichen, sprungweisen Ausdehnung des Natriums im Moment des Schmelzens selbst herrührte, und das Metall noch kaum $2\frac{1}{2}$ ° unterhalb seines Schmelzpunktes denselben Ausdehnungscoefficienten zeigt, wie in grösserem Abstande von demselben, ein Fall, den H. Kopp¹⁾ als verhältnissmässig selten hinstellt, so sehen wir, dass bei dem Kalium die Ausdehnungskurve bereits 12° unterhalb des Schmelzpunktes rascher zu steigen beginnt.

Die Beobachtungen sind in Tabelle VI, die zur Ermittelung der Constanten und die Resultate dieser Berechnungen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

1) Kopp, Lieb. Ann. 98. p. 230. 1855.

Tabelle VI.
Festes Kalium.

	Dilatometer I	Dilatometer II
Vol. des leeren Dilatometers bis zur Nullmarke	49,551 5 ccm	49,607 8 ccm
Vol. des Intervall 0 bis 1 mm des Capillarrohres	0,003 758 "	0,003 725 "
Gewicht des Kaliums	40,1428 g	41,1286 g
Gewicht der verwendeten Steinölmenge 1	2,5609 "	1,8713 "
Gewicht der verwendeten Steinölmenge 2	2,0175 "	1,1414 "

Versuchsdaten.

 t = Temp. v = Vol. von 1 g K.

Dilatometer I.

t	v		t	v	
	ccm			ccm	
0°	1,15665	Steinölmenge 1.	0°	1,15692	Steinölmenge 1.
17,3	6148		17,35	6168	
40,5	6823		40,7	6843	
50,1	7108		49,9	7125	
50,2	7110		50,2	7137	
19,6	6238		50,1	7134	
31,2	6542		18,2	6211	
41,1	6829		31,3	6587	
49,7	7097		41,1	6863	
55,1	7607		49,7	7129	
58,2	8611		55,1	7712	
19,7	6199		58,2	8755	
0	5650		19,7	6223	
52,7	1,17277		0	5680	
52,8	1,17258	Steinölmenge 2.	52,7	1,17341	*
52,85	7259		52,8	1,17312	Steinölmenge 2.
59,8	9170		52,85	7317	
59,8	9457		59,8	9348	
60	9643 bis			9693	
60,1	9719		"	9877	
60	9734		60,1	9949	
59,7	9593		60	9976	
59,6	1,19353		59,7	9918	
			59,6	9575	
64,6	1,20480	(K. geschmolzen.)	64,6	1,20495	(K. geschmolzen.)
54,25	1,17452	(K. fest.)	54,25	1,17611	(K. fest.)

Tabelle VII.
Ausrechnung (festes Kalium.)

Dilatometer I.				Dilatometer II.			
<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v' ber.</i>	<i>A</i>	<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v' ber.</i>	<i>A</i>
0	0,00065	0,00059	-0,00006	0	0,00092	0,00086	-0,00006
0	50	59	+	0	80	86	+
17,3	548	547	-	17,4	568	573	+
19,6	638	613	-	18,2	611	596	-
19,7	599	615	+	19,7	623	639	+
31,2	942	948	+	31,3	987	975	-
40,5	1223	1221	-	40,7	1243	1252	+
41,1	1229	1238	+	41,1	1263	1264	+
49,7	1497	1494	-	49,7	1529	1522	-
50,1	1508	1506	-	49,9	1525	1528	+
50,2	0,01510	0,01509	-	50,1	1534	1534	0
	$\Sigma A = 0$			50,2	0,01537	0,01537	0
				$\Sigma A = 0$			

Mittl. Beobachtungsf. = $\pm 0,00012$.

Mittl. Beobachtungsf. = $\pm 0,000098$.

Vol. von 1 g K. bei $t^0 = a_0 + (a + bt + ct^2)$.

Werthe der Constanten:

$$\begin{aligned} a_0 &= 1,156 \text{ ccm} \\ a &= 0,000589 \\ b &= 0,0002784 \\ c &= 0,0000002079 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_0 &= 1,156 \text{ ccm} \\ a &= 0,000858 \\ b &= 0,0002753 \\ c &= 0,0000002761 \end{aligned}$$

daraus folgt, wenn das Vol. bei 0° als Einheit genommen wird:

$$\begin{aligned} B &= 0,0002407 \\ C &= 0,0000001798 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B &= 0,0002380 \\ C &= 0,0000002387. \end{aligned}$$

Aus den Werthen von a , b , c sind die gleichfalls in Tab. VII aufgeführten Werthe von B und C (analog wie auf p. 459 angegeben) durch Division von b und c durch 1,156 589, resp. 1,156 858 abgeleitet und ergeben, in die Formel:

$$v_t = v_0 \cdot (1 + Bt + Ct^2)$$

eingesetzt, das Volumen bei t^0 derjenigen Menge Kalium, deren Volumen v_0 bei 0° gleich der Einheit ist.

Aus den Werthen von B und C folgt als mittlerer linearer Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 50° die Zahl $\epsilon = 0,0000833$, während die Längenausdehnungsversuche (p. 449) 0,000085 ergeben hatten.

	Dilat. I.	Dilat. II
Vol. von 1 g K. bei 0°	1,1566 ccm	1,1569 ccm
Spec. Gew. bei 0° . . .	0,8646	0,8644 ¹⁾

2b. Ausdehnung des geschmolzenen Kaliums.

Verwendet wurde eines der auf p. 454 beschriebenen Dilatometer. Die Ausdehnungskurve des geschmolzenen Kaliums ist eine gerade Linie. Auch hier ist ebenso wie bei dem Natrium die Ausdehnung des geschmolzenen Metalles grösser als die des festen. Folgendes sind die Ergebnisse des Versuches und der Berechnung:

Tabelle VIII.

Geschmolzenes Kalium.

Volumen des leeren Dilatometers bis zur Nullmarke = 26,7489 ccm } bei 0°
 " von 1 mm des Capillarrohres = 0,003195 }
 Gewicht des Kaliums = 22,3559 g

Versuchsdaten.

<i>t</i>	Vol. von 1 g <i>v</i>	<i>t</i>	Vol. von 1 g <i>v</i>	<i>t</i>	Vol. von 1 g <i>v</i>
84,7°	1,2120	90°	1,2149	100,2°	1,2184
85,1	128	98,8	185	109,8	223
85,1	123	99,8	191	109,5	220
86,5	128	100,1	195	106,3	214
98,9	175	68,4	078	108,7	227
100,6	184	71,5	087	94,9	168
98,8	183	68	076	95,6	174
99,2	182	82,9	127	91,5	162
100,1	188	91,9	152	88,1	184
73,8	087	97,8	178	78,2	121
70,9	080	100,2	189	75,2	111
71,5	082	107,5	216	70,4	084
80,2	114	108,4	224	75,3	106
81,1	116	109,7	230	79,2	119
89,5	146	98,8	194		

Tabelle IX.
Ausrechnung (geschmolzenes Kalium.)

<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v'</i> ber.	<i>A</i>	<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v'</i> ber.	<i>A</i>
84,7	0,0044	0,00567	+0,00127	86,5	0,0052	0,00632	+0,00112
85,1	47	582	112	98,9	99	1079	80
85,1	47	582	112	100,6	108	1140	60

1) Vgl. d. Anm. 1 auf p. 444 und Tab. XI.

<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v'</i> ber.	<i>A</i>	<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v'</i> ber.	<i>A</i>	
98,8	0,0107	0,01076	+0,00006	100,2	0,0113	0,01126	-0,00004	
99,2	106	1090	30	107,5	140	1389	- 11	
100,1	112	1122	02	109,4	148	1458	- 22	
73,3	011	156	46	109,7	154	1468	- 72	
70,9	4	70	30	98,8	118	1076	- 104	
71,5	6	92	32	100,2	108	1126	+ 46	
80,2	38	405	25	109,8	147	1472	+ 2	
81,1	40	438	38	109,5	144	1461	+ 21	
89,5	70	740	40	106,3	138	1346	- 34	
90	73	758	28	108,7	151	1432	- 78	
90	73	758	28	94,9	92	935	+ 15	
98,8	109	10,6	-	14	95,6	98	960	- 20
99,8	115	1112	-	38	91,5	86	812	- 48
100,1	119	1122	-	68	83,1	58	510	- 70
68,4	2	-0,00021	-	41	78,2	45	333	- 117
71,5	11	+0,00092	-	18	75,2	35	225	- 125
68	0	-0,00035	-	35	70,4	8	52	- 28
82,9	51	+0,00502	-	08	75,8	30	228	- 72
91,9	76	827	+	87	79,2	43	369	- 61
97,8	102	1040	+	20			$\Sigma A = 0,00009$	

Mittlerer Beobachtungsfehler = $\pm 0,00061$.

Werthe der Constanten:

Zur Berechnung des Volumens von 1 g K. bei t^0 :

$$v_t = a_0 + a + b t.$$

$$a_0 = 1,2076 \quad a = -0,02486 \quad b = +0,00036045$$

beim Schmelzpunkt Vol. von 1 g = 1,20513 ccm.

Bezieht man die Ausdehnung des geschmolzenen Kaliums auf dessen Volumen v_s beim Schmelzpunkt als Einheit, so erhält man mit Hülfe der durch die Methode der kleinsten Quadrate gefundenen Werthe der Constanten (Tab. IX):

$$a_0 = 1,2076, \quad a = -0,02486, \quad b = +0,00036045$$

als Zahl für den Ausdehnungscoefficienten δ des geschmolzenen Kaliums den Werth:

$$\delta = 0,0002991,$$

sodass: $v_t = v_s \cdot (1 + 0,0002991 \cdot \tau)$

wird, wo $\tau = (t - \sigma)$ einzusetzen, t die betreffende Temperatur und σ der Schmelzpunkt ist.

Aus den im Vorstehenden mitgetheilten Zahlen folgt das:

Vol. von 1 g K beim Schmelzpunkt ($62,1^0$) = 1,2051 ccm.

Spec. Gew. " " " = 0,8298.

Die von den beiden für die Ausdehnung des festen K verwendeten Dilatometern Nr. I und II bei der Temperatur

64,6° (s. Tab. VI) ergebene Controle der soeben besprochenen Versuche führte zu einer guten Uebereinstimmung, indem nämlich bei dem:

Dil. Nr. I das Vol. von 1 g K bei 64,6° zu 1,2048 ccm
" II " " " 1,2050 "

sich ergab, während mittelst der in Tab. IX angeführten Constanten sich für dieselbe Temperatur die Zahl 1,2060 berechnen würde.

Sprung des Vol. im Momente des Schmelzens = 2,6 Proc., zwischen 50° und dem Schmelzpunkt 3,1 Proc.

3. Ausdehnung der K|Na-Legirung.

(Schmelzpunkt = + 4,5°).

Für die zwischen + 10 und 100° angestellten Volumenbeobachtungen diente eines der auf p. 454 erwähnten Dilatometer; für die bei niedrigen Temperaturen angestellten eines den auf p. 451 beschriebenen ähnliches. Die Ergebnisse der Versuche und der Berechnungen, zu welchen das erstere dieser beiden Dilatometer geführt hatte, sind aus Tabelle X (s. p. 469) ersichtlich.

Der in Tabelle X angeführte Werth für den Ausdehnungscoefficienten:

$$\delta = 0,000\ 2861$$

gilt für den Fall, dass man die Ausdehnung der flüssigen Legirung auf deren Volumen v_σ bei ihrem Schmelzpunkt als Einheit bezieht. Auch hier hat man wieder — analog wie bei den anderen geschmolzenen Metallen — um aus der Formel:

$$v_t = v_\sigma \cdot (1 + \delta \tau)$$

das Volumen v_t zu berechnen, welches eine bei der Schmelzpunktstemperatur (4,5°) gerade die Volumeneinheit erfüllende Menge des Metalles bei t^0 einnimmt, für τ den Werth:

$$\tau = (t - \sigma)$$

einzusetzen, wobei σ den Schmelzpunkt bedeutet.

Mittelst der gefundenen Constanten folgt das:

Vol. von 1 g K|Na-Legirung (flüssig) = 1,1229 ccm
Spec. Gew. " " " = 0,8905 } bei 4,5°

Tabella X.

Ausdehnung der flüssigen K|Na-Legirung.

Vol. des Dilatometergefäßes bis zur Nullmarke	26,3929	ccm	} bei 0°
„ „ „ Intervales 0° bis 1 mm des Capillarrohres	0,008 052	„	
Gewicht der Legirung beim Versuche I . . .	23,7247	g	
“ “ “ II . . .	23,4178	“	

Versuchsdaten.			Ausrechnung.			
<i>t</i>	<i>v</i>		<i>t</i>	<i>v'</i>	<i>v'</i> berechn.	<i>d</i>
10,1 ⁰	1,1250	Versuch I	10,1	0,0000	-0,00028	-0,00028
20,2	281		20,2	31	296	- 14
25	295		25	45	450	0
60	401		60	151	1575	+ 65
24,8	295		24,8	45	444	- 6
24,2	293	Versuch II	24,2	43	425	- 5
24,3	293		24,3	43	428	- 2
51	378		51	128	1285	+ 5
50,9	378		50,9	128	1282	+ 2
60,8	411		60,8	161	1600	- 10
63	417		63	167	1671	+ 1
65,4	425		65,4	175	1748	- 2
70,4	442		70,4	192	1909	- 11
61	412		61	162	1607	- 13
55,1	391		55,1	141	1417	+ 7
60,9	405		60,9	155	1608	+ 58
65,5	422		65,5	172	1751	+ 31
70,7	441		70,7	191	1918	+ 08
75,9	458		75,9	208	2085	+ 5
80,2	473		80,2	223	2223	- 7
44,8	959		44,8	109	1086	- 4
40,1	344		40,1	94	935	-
35,2	328		35,2	78	778	- 2
30,3	312		30,3	62	621	+ 1
25,2	296		25,2	46	457	-
20,3	280		20,3	30	299	-
54,2	389		54,2	139	1388	-
91	507		91	257	2570	0
95,6	521		95,6	271	2718	+ 1
100,1	538		100,1	288	2863	-
100	539		100	289	2559	- 3
89,7	509		89,7	259	2529	- 6
80,2	471		80,2	221	2223	+ 1
79,2	1,1467		79,2	217	2191	+ 2

mittleren Rückstandes ≈ 1.00000

Werte der Constanten des Formal-

$$v_t = a_0 + (a + b t) \quad | \quad \text{daraus f\"ur } v_t = v_o \cdot (1 + \delta \cdot t) \\ a_0 = 1.125 \quad a = -0.008527 \quad b = 0.00032121 \quad | \quad \delta = 0.0002861.$$

Von besonderem Interesse war es, zu erfahren, ob diese im höchsten Grade durch ihren niedrigen Schmelzpunkt sich auszeichnende K|Na-Legirung im Verlauf ihrer Ausdehnungskurve etwa eine ähnliche Anomalie zeige, wie eine solche bei dem Rose'schen Metallgemisch von Erman¹⁾ zuerst beobachtet worden ist, welcher nachwies, dass sich das Rose'sche Metall beim Erwärmen bis gegen 60° hin ausdehne, darüber hinaus erhitzt jedoch wieder zusammenziehe, bis es zu schmelzen beginnt. Indess zeigte sich bei der Ka|Na-Legirung nichts dergleichen. Die Versuche wurden mit dem auf p. 468 erwähnten, zweiten Dilatometer angestellt, welches außer seinem Metallinhalt noch mit etwa 1,36 g Steinöl gefüllt war, und ergaben eine grosse Zahl von Volumenbeobachtungen unterhalb wie oberhalb des Schmelzpunktes, welche graphisch aufgetragen den Verlauf der Ausdehnung verfolgen liessen. Sie bilden den unteren Theil der in Fig. 12 dargestellten Curve der K|Na-Legirung. Unter den Schmelzpunkt abgekühlt, fiel das Volumen der Legirung — wie aus der Vergleichung der drei in Fig. 12 dargestellten Curven hervorgeht — längst nicht so rasch, als wir das beim K oder gar beim Na sehen. Der in der Nähe des Schmelzpunktes der K|Na-Legirung gelegene Theil der Ausdehnungskurve ist in Fig. 13 nochmals und in grösserem Maassstabe aufgetragen. Beim Abkühlen des Dilatometers in Wasser von passender Temperatur fiel die Steinölkuppe im capillaren Messrohr, und ihr Stand ergab bei den verschiedenen Temperaturen die durch den abwärts gerichteten Pfeil in der Zeichnung gekennzeichnete Volumenreihenfolge bei den betreffenden Temperaturen. Als die Temperatur $+2,7^{\circ}$ geworden war, liess ich das Gefäss, dessen Wasserinhalt ständig umgerührt wurde, nebst dem darin stehenden Dilatometer sich allmählich wieder auf Zimmertemperatur erwärmen, wobei sich das Volumen nun in der durch den aufwärts gerichteten Pfeil gekennzeichneten Art änderte. Bei $+10^{\circ}$ ergab sich schliesslich wieder genau der frühere Stand der Steinölkuppe im Capillarrohr. Es geht diese ganze

1) Erman, Pogg. Ann. 9. p. 557. 1827.

diese
sich
sdeh-
eine
) zu-
n das
aus-
ziehe,
der
wurden
gestellt,
,36 g
Von
melz-
Aus-
l der
Unter-
rung
llten
das
des
Aus-
erem
eters
uppe
ver-
teten
folge
ratur
sser-
nden
ratur
den
erte.
here
anze

Erscheinung offenbar Hand in Hand mit der bei den Schmelzpunktsbestimmungen (p. 446) erwähnten, ziemlich beträchtlichen Ueberschmelzung der Legirung beim Abkühlen. So viel mir bekannt, war jedoch die bei dieser Erscheinung nothwendiger Weise auftretende Volumenveränderung überschmolzener Substanzen bisher nicht beobachtet worden.

Resultate.

Fassen wir die Ergebnisse vorliegender Untersuchung zusammen und vergleichen zunächst die gefundenen linearen Ausdehnungscoëfficienten mit den bisher bestimmten der anderen Elemente, z. B. mit denen vom:

Blei = 0,000 0285, Eisen = 0,000 012, Kupfer = 0,000 0175,
Zink = 0,000 029 u. s. w.,

so bemerken wir, dass die linearen Ausdehnungscoëfficienten:

des Natriums $\epsilon = 0,000 0721$
und des Kaliums $\epsilon = 0,000 0833$

bedeutend grösser sind als jene. Speciell das Kalium ist dasjenige Metall, welches unter allen bis jetzt untersuchten den grösssten Wärmeausdehnungscoëfficienten¹⁾ hat.

Der Carnelley'sche Satz „Je niedriger der Schmelzpunkt eines Elementes, um so grösser der Ausdehnungscoëfficient“, findet bei dem festen Kalium und Natrium seine Bestätigung, er ist jedoch nicht gültig für die Wärmeausdehnungscoëfficienten der Körper in geschmolzenem Zustande (für Quecksilber ist bekanntlich $\alpha = 0,000 1815$, $\sigma = -39,4^\circ$).

Die Ausdehnung des festen Natriums und Kaliums ist nahezu, die der geschmolzenen Metalle vollkommen proportional der Temperaturzunahme.

Bei allen drei von mir untersuchten Körpern zeigt sich beim Schmelzen eine beträchtliche Volumenvergrösserung.

Im geschmolzenen Zustande dehnen sich die Metalle stärker aus als im festen.

1) Vgl. Lothar Meyer, Mod. Theor. 4. Aufl. p. 154—156. 1880 und auch die sehr vollständige Zusammenstellung der Ausdehnungscoëfficienten in Pfaundler's Lehrb. d. Ph. 2. 21—26. 1879.

Folgendes ist die Zusammenstellung der erhaltenen, wichtigeren Zahlergebnisse:

Tabelle XI.
Dichte und specifisches Gewicht.

	Dil. Nr.	Vol. von 1 g	Specifisches Gewicht
Na	III	1,0288 ccm	0,9724
	IV	1,0282 " bei 0°	0,9725
		1,0768 " (geschmolzen)	0,9287 bei dem Schmelzpunkt 97,6°
K	I	1,1570 ccm bei 0°	0,8648
	II	1,1573 " (geschmolzen)	0,8641 bei 0° ¹⁾
		1,2051 " (geschmolzen)	0,8298 bei dem Schmelzpunkt 62,1°
K Na-Legirung (23 Gewichts% Na) (77 " K)		1,1120 ccm bei 0°	0,8993
		1,1185 " (fest)	0,8994
		1,1229 " (flüssig)	0,8905 (flüssig) bei dem Schmelzpunkt +4,5°

Ausdehnungskoeffizienten.

1) In starrem Zustande. [Vol. bei t^0 gegeben durch: $v_t = v_0(1 + Bt + Ct^2)$].

	Dil. Nr.	cubischer Ausdehnungskoeffizient		mittl. cubisch.	mittl. linearer	Lineare Ausdehnungskoeffizient durch Längenmessung bestimmt
Na (0 bis 95°)	III	$B = 0,000 205 1$	$C = 0,000 000 227 3$	0,000 216 4	0,000 072	0,000 072
	IV	0,000 202 8	0,000 000 257 3	0,000 216 1		
K (0 bis 50°)	I	0,000 240 7	0,000 000 179 8	0,000 249 7	0,000 083	0,000 083
	II	0,000 238 0	0,000 000 238 7	0,000 249 9		

2) In geschmolzenem Zustande. [Vol. bei t^0 gegeben durch $v_t = v_0(1 + \delta \cdot \tau)$].

$$v_0 = \text{Vol. beim Schmelzpunkte} \quad \tau = (t - \sigma) \quad \sigma = \text{Schmelzpunkt.}$$

	Schmelzpunkt	cubischer Ausdehnungskoeffizient δ des geschmolzenen Metalls
Na	97,6°	0,000 278 1
K	62,1	0,000 299 1
K Na-Legirung	4,5	0,000 286 1

1) Siehe Anm. 1 p. 444.

Anmerkung.

Schliesslich möchte ich noch auf einen Punkt aufmerksam machen. Hr. Wiebe¹⁾ hat auf Grund der von R. Pictet²⁾ und der von ihm selbst aufgefundenen Beziehungen zwischen den Ausdehnungscoefficienten der festen Elemente und deren Atomgewicht und Dichte einerseits, und der spec. Wärme und den Schmelzpunkt andererseits theoretisch die Ausdehnungscoefficienten für das Lithium, Natrium und Kalium vorausberechnet. Er erhielt als cubische Ausdehnungscoefficienten α folgende Werthe:

	nach Pictet's Formel	nach Wiebe's Formel
Li	$\alpha = 0,000\ 130$	$\alpha = 0,000\ 128$
Na	127	153
K	118	176

welche Grössen in beiden Reihen in umgekehrter Reihenfolge wachsen, während meine Versuche für das:

$$\text{Na} \dots \alpha = 0,000\ 2163,$$

$$\text{K} \dots = 0,000\ 2498 \text{ ergeben haben.}$$

Diese Werthe mit den oben angegebenen, theoretisch vorausberechneten verglichen zeigen, dass das Wiebe'sche Gesetz die Zahlen wenigstens in richtiger Grössenfolge ergibt und auch mit dem Carnelley'schen Satz „dass je niedriger der Schmelzpunkt³⁾, um so grösser der Ausdehnungscoefficient sei“, im Einklange ist, wenn auch die Zahlenwerthe selbst beträchtlich von den experimentell ermittelten abweichen. Der Grund dieser Abweichung liegt einerseits — worauf schon Wiebe selbst hinweist — darin, dass zur Berechnung der in der Wiebe'schen Formel:

$$\alpha = \frac{1}{2,6 \cdot c \cdot (275 + t)} \text{ 4)}$$

1) Wiebe, Berl. Ber. 18. 1258—1262. 1879.

2) Pictet, Compt. rend. 88. p. 855—857. 1879. Synthèse de la chaleur p. 16. 1879.

3) Schmelzpunkt des Li = 180° (Bunsen).

4) α = cubischer Ausdehnungscoefficient,

c = spec. Wärme,

$(275 + t)$ = Schmelztemperatur vom absoluten Nullpunkt ab gerechnet.

vorkommenden Constanten 2,6, welche er mit Hülfe einer Reihe von Körpern ermittelt hat, deren Ausdehnungscoefficient, Schmelzpunkt und spec. Wärme bekannt ist, nicht (wie das die Formel verlangte) der mittlere Ausdehnungscoefficient zwischen dem absoluten Nullpunkt und der Schmelztemperatur, sondern der mittlere Coefficient zwischen 0 und 100° verwendet worden ist; andererseits aber hat sowohl das Pictet'sche wie auch das Wiebe'sche Gesetz nur für regulär krystallisirende Körper seine Bestätigung gefunden, während doch das Kalium und Natrium nach den Angaben C. E. Long's¹⁾ und Rammelsberg's²⁾ im quadratischen System krystallisiren, und für sie jene Gesetze also von vorn herein nicht anwendbar waren.

Berlin, Physik. Inst. d. Univ., Decbr. 1882.

III. Untersuchungen über erzwungene Schwingungen von Platten; von Adolf Elsas.

(Hierzu Taf. VII Fig. 1—84.)

I. Theil. Schwingungen kreisförmiger Platten.

In den „Untersuchungen über erzwungene Membranschwingungen“³⁾ habe ich für Membranen die Gültigkeit allgemeiner Gesetze der erzwungenen Schwingungen nachgewiesen, welche bereits Félix Savart⁴⁾ ausgesprochen, später aber von J. Bourget⁵⁾ auf Grund experimenteller Untersuchungen und theoretischer Erwägungen bestritten worden

1) Long, Chem. Soc. Am. Journ. 13. p. 122. 1861.

2) Rammelsberg, Krystallogr. phys. Chem. 1. p. 210.

3) Nova Acta d. Kaiserl. Leop.-Carl. Deutsch. Acad. d. Naturf. 65. p. 1. 1882.

4) F. Savart, Ann. de chim. et de phys. (2) 32. p. 384. 1826.

5) J. Bourget et Félix Bernard, Ann. de chim. et de phys. (3) 60. p. 449. 1860. — J. Bourget, Ann. de l'école norm. 3. p. 55. 1866.

waren, nämlich, dass ein beliebiger Körper, der durch einen anderen, vibrierenden Körper in geeigneter Weise in Schwingungen versetzt wird, mit diesem unisono schwingen kann, und dass die Klangfiguren solcher erzwungenen Schwingungen eines beliebigen Körpers continuirlich in einander übergehen.

Ich habe die Savart'schen Gesetze folgendermassen formulirt:¹⁾

1. Es ist möglich, einen beliebigen elastischen Körper durch eine äussere periodische Einwirkung mit beliebiger Tonhöhe in Schwingungen zu versetzen, wenn nur die äussere Einwirkung in geeigneter Weise erfolgt und die genügende Stärke besitzt.

2. Der Typus der erzwungenen Schwingung eines gegebenen Körpers ist bestimmt durch das Intervall zwischen dem tiefsten Eigenton und der erzwungenen Schwingung, sowie durch die Lage der Erregungsstelle.

3. Der Typus der erzwungenen Schwingung eines gegebenen Körpers ist eine continuirliche Function der Periode der äusseren Einwirkung, dergestalt, dass eine sehr kleine Aenderung in der Periode der erregenden Schwingung nur eine sehr kleine Aenderung in dem Typus der erzwungenen Schwingung zur Folge hat.

4. Eine allmähliche Aenderung in der Beschaffenheit (Gestalt, Dichte, Spannung etc.) eines Körpers, welcher durch eine sich gleichbleibende äussere Einwirkung in erzwungene Schwingungen versetzt wird, hat eine allmähliche Aenderung des Schwingungstypus zur Folge.

Savart hat leider nicht näher angegeben, auf welche Weise er erzwungene Schwingungen beliebiger Körper hervorgebracht, welche Versuchsanordnungen er bei den Experimenten, deren er im Eingang seiner Note erwähnt, getroffen hat. Die Hrn. Bourget und Bernard haben keine geeigneten Versuchsanordnungen herzustellen gewusst und sind dadurch zu falschen Vorstellungen verleitet worden. Seitdem hat sich meines Wissens niemand mehr mit erzwungenen Schwingungen beliebiger Körper experimentell

1) A. Elsas, l. c. p. 29.

beschäftigt, und erst mir ist es gelungen, Schwingungen von beliebiger Tonhöhe bei Membranen hervorzubringen. Die von mir bei der Untersuchung der Membranen benutzte Methode der Schwingungserregung lässt sich auch bei Platten anwenden.

Eine Stimmgabel werde in einen Schraubstock eingespannt, sodass ihre Schwingungen in verticalen Ebenen erfolgen. In der Nähe der Biegung der Gabel befestige man mit einem Tropfen Harzkitt einen weichen Faden und ziehe denselben mittelst einer feinen Nähnadel durch die Mitte einer kreisförmigen Scheibe von starkem Cartonpapier, nicht zu dünnem Actendeckel oder ähnlichem Material. Damit die Scheibe sich nicht am Faden verschiebt, bringe man an diesen ebenfalls ein kleines Tröpfchen Harzkitt und befestige damit die Scheibe. An das unter der Platte herabhängende Ende des Fadens bringe man noch ein kleines Gewicht, damit der Faden ein wenig gespannt wird, und die Platte die horizontale Lage einnimmt.

Diese Einrichtung ist unsere vollständige Versuchsanordnung. Die mittelst des Violinbogens erzeugten Schwingungen der Stimmgabel dienen zur Erregung von erzwungenen Schwingungen der Platte und werden durch den Faden, welcher durch die Stimmgabelbewegung in obligatorische Longitudinalschwingungen versetzt wird, auf diese übertragen. Man befestigt den Faden nahe der Biegung der Gabel, damit die Tonhöhe derselben und die einfache Periodicität ihrer Schwingungen durch das angehängte Gewicht nicht wesentlich gestört werden. Die Platte wird aus leichtem und weichem Material hergestellt, damit ihre Eigenschwingungen möglichst wenig in Betracht kommen, und weil die geringe Energie der Fadenbewegung in einem System von grosser Masse und Starrheit keine beobachtbaren Schwingungen hervorrufen kann; denn Platten, wie sie zur Erzeugung der Chladnischen Klangfiguren gewöhnlich benutzt werden, können schwerlich durch eine leicht zugängliche Tonquelle in erzwungene Schwingungen versetzt werden.

Die von mir benutzten leichten Platten vibrierten mit genügender Intensität, sodass die Schwingungsformen durch

aufgestreuten Sand, welcher sich auf die Knotenlinien legte, und durch Lycopodiumpulver, welches die Stellen der stärksten Schwingungen bezeichnete, sichtbar gemacht werden konnte.

Um die oben angegebenen Gesetze experimentell zu bestätigen, kommt es darauf an, die Tonquelle und die Membran, Platte etc. möglichst zu wechseln. Wenn man ein und dieselbe Platte durch 40 verschiedene Stimmgabeln zum Tönen bringt, so erhält man nach dem zweiten Gesetz 40 verschiedene Schwingungsfiguren, welche durch die Tonintervalle zwischen dem Grundton der Platte und der erzwungenen Schwingungen bezeichnet werden können. Nimmt man dann eine andere Platte und verbindet sie mit denselben Stimmgabeln, so erhält man eine neue Reihe von Klangfiguren. Hat man endlich auf diese Weise eine grössere Anzahl solcher Serien von Schwingungsformen hergestellt und fixirt, so werden viele Figuren wiederholt gezeichnet worden sein, sodass eine einfache Musterung derselben zeigt, dass bei gleichen Tonintervallen stets gleiche Klangfiguren auftreten. Ordnet man die verschiedenen Klangfiguren nach den Tonhöhen, so sieht man das dritte Gesetz sich bestätigen: die Schwingungsformen gehen allmählich in einander über.

Die Bestimmung des tiefsten Eigentones der Platten, deren freie Schwingungen nicht hörbar gemacht werden können, muss natürlich auf Umwegen geschehen. Da bei der Erzeugung der Chladni'schen Klangfiguren freier Schwingungen die Platte in irgend einem Punkte festgehalten wird, welcher unter allen Umständen ein Schwingungsknoten sein muss, dagegen bei unserer Methode, erzwungene Schwingungen hervorzubringen, der Aufhängepunkt als Erregungspunkt genommen wird, so kann man von vorn herein nicht wissen, ob unsere Klangfiguren der erzwungenen Schwingungen bei entsprechenden Tonhöhen mit den Chladni'schen Figuren übereinstimmen können, ob also beispielsweise bei dem Tone 1 (d. h. in dem Falle, dass der Stimmgabelton und der Grundton der Platte gleiche Höhe haben) zwei Durchmesser als Knotenlinien erscheinen werden. Indessen erkennt man bald, dass bestimmte Chladni'sche Figuren,

darunter auch die oben genannte, sich bei den erzwungenen Schwingungen zeigen, und dass also der Erregungspunkt der Platte sehr wohl ein Knotenpunkt werden kann. Diese Thatsache weist darauf hin, dass überhaupt Knotenpunkte und Knotenlinien schwingender Körper nicht als Ruhestellen, sondern als die Stellen kleinster Schwingungsweite angesehen werden müssen.

Wir wollen die Chladni'schen Klangfiguren, welche nur Kreise und Durchmesser als Knotenlinien zeigen, durch die Zahl der Kreise und die Zahl der Durchmesser so bezeichnen, dass $0/2$, $1/2$ und $2/2$ die Schwingungsformen bedeuten, bei denen respective nur zwei Durchmesser, ein Kreis und zwei Durchmesser, zwei Kreise und zwei Durchmesser Knotenlinien sind. Wird die Tonhöhe der erstenen Schwingungsform gleich eins gesetzt, so entsprechen den beiden anderen Klangfiguren nach Chladni's Beobachtungen die Tonhöhen 6,0, resp. 14,4. Ich habe diese drei von Chladni angegebenen Tonhöhen als richtig angenommen und dadurch eine Grundlage für die Berechnung der Tonhöhen der erzwungenen Schwingungen gewonnen. Erhielt ich z. B. bei Anwendung einer Stimmgabel mit der Schwingungszahl 862 die Klangfigur $1/2$, so war der Grundton der Platte $862/6 = 143,66 \dots$, und der erzwungenen Schwingung 446 entsprach die Tonhöhe $446/143,66 \dots = 3,10$.

Die Tonhöhen der Figuren, welche für diese Abhandlung aus einer sehr grossen Anzahl ausgewählt sind, um zu veranschaulichen, wie die Schwingungsformen sich mit wachsender Tonhöhe allmählich abändern, sind meist auf die angegebene Weise bestimmt worden. Indessen reichte das Verfahren zur Bestimmung der Tonhöhen nicht immer aus, wenn nämlich unter den Klangfiguren einer Platte keine der erwähnten Chladni'schen Figuren enthalten war. Als dann stellte ich so lange Platten von demselben Material und anderer Grösse her, bis ich die bekannten Figuren erhielt, und berechnete den Grundton der erstenen Platte aus dem Grundton der letzteren und den Radien nach der Regel, dass sich die absoluten Tonhöhen gleicher Klangfiguren bei kreisförmigen Platten von demselben Material

genen
kt der
Diese
unkte
stellen,
sehen
welche
durch
so be-
n be-
, ein
Durch-
steren
beiden
n die
ladni
durch
er er-
B. bei
al 862
862/6.
3 ent-
adlung
u ver-
wach-
ie an-
s Ver-
r aus,
keine
Als-
aterial
en er-
te aus
h der
Klang-
aterial

und verschiedenem Radius umgekehrt wie die Quadrate der Radien verhalten.

Ehe wir in eine Besprechung der Klangfiguren erzwungener Schwingungen, ihrer Eigenthümlichkeiten und ihrer allmählichen Abänderungen eintreten, muss ich auf eine Reihe von Vorsichtsmassregeln, welche bei der Untersuchung nöthig waren, aufmerksam machen. Vor allen Dingen kam es darauf an, dass die Platten aus möglichst homogenem Material bestanden. Ich benutzte vorzugsweise glatte Cartons und Actendeckel, welche leicht in verschiedenen Sorten und Dicken zu beschaffen sind, dann aber auch Pappen, dünne Hartgummischeiben und selbstgefertigte dünne Scheiben von Gelatine und Gyps. Die letzteren stellte ich her, indem ich eine ziemlich dünne Gelatinelösung oder einen leicht flüssigen Gypsbrei auf eine horizontal liegende ebene Glasplatte, welche ich mit einem erhabenen Raude versehen hatte, goss und bis zur Erstarrung ruhig stehen liess. Natürlich benutzte ich von allen Platten nur diejenigen, welche äusserlich keine Unregelmässigkeiten zeigten. Auch sorgte ich dafür, dass beim Aufzeichnen der Kreise und beim Ausschneiden, wozu ich ein scharfes Federmesser gebrauchte, keine Verletzung der Platten stattfand. Dann aber mussten die Platten noch besonders auf ihre Brauchbarkeit untersucht werden. Wenn bei den Klangfiguren Unsymmetrien in Beziehung auf eine feste Axe eintraten, oder bei Tonhöhen, bei denen in der Regel scharf gezeichnete Kreise auftraten, solche nicht klar und bestimmt erschienen, oder wenn gewisse andere charakteristische Figuren gar nicht oder nur verzerrt zu erhalten waren, so musste die Platte als unbrauchbar vernichtet werden. — Es musste ferner darauf gesehen werden, dass der Faden stets genau im Mittelpunkt der Platte befestigt war. Eine kleine Verschiebung der Erregungsstelle hat in vielen Fällen freilich keinen merklichen Einfluss; bei gewissen Schwingungsformen jedoch würde eine völlige Verzerrung der Figuren ihre Folge sein. — Man muss natürlicherweise auf die leichten Platten den Sand zur Sichtbarmachung der Knotenlinien möglichst sparsam und gleichmässig streuen, um nicht durch eine unregelmässige Be-

lastung der Platte Störungen der Schwingungsformen hervorzubringen. — Die Platten von Carton, Pappe u. s. w. sind stark hygroskopisch und müssen deshalb vor jedem Einfluss feuchter Dämpfe geschützt werden. Auch muss man bei der Untersuchung von Platten aus solchem Material die Figuren schnell hintereinander fixiren, damit nicht während der Untersuchung die Luftfeuchtigkeit des Beobachtungsraumes und damit die Beschaffenheit der Platte sich ändert, sodass die erhaltenen Figuren untereinander nicht vergleichbar bleiben. Da es meinem Zwecke entsprach, dass ich möglichst viele untereinander vergleichbare Reihen von Klangfiguren herstellte, die genaue Beobachtung der Tonhöhen aber besondere Vorsichtsmassregeln erfordert, welche viel Zeit kosten, so konnte ich nicht die grösstmögliche Sorgfalt auf die Bestimmung der einzelnen Tonhöhen verwenden. Die bei den Figuren angegebenen Tonhöhen sind indessen alle Mittelwerthe aus mehreren Berechnungen, sodass ich hoffen darf, dass dieselben auch in den höheren Octaven ziemlich richtig sind, und dass genauere Untersuchungen keine Abweichungen von mehr als einem halben Ton constatiren werden. Die Tonhöhen 6,0 und 14,4 der Chladni'schen Klangfiguren 1/2, resp. 2/2 habe ich durchaus richtig gefunden; bei complicirteren Schwingungsformen entsprachen die von mir beobachteten nicht immer den von Chladni angegebenen Tonhöhen. In der nachfolgenden kleinen Tabelle habe ich die ungefähren Zahlenwerthe der von Chladni beobachteten Töne der freischwingenden Platte zusammengestellt.

Figur	Tonhöhe	Figur	Tonhöhe	Figur	Tonhöhe
0/2	1,00	2/2	14,40	4/1	33,40
1/0	1,58	3/0	14,4—15,0	2/6	33,40
0/3	2,25	0/8	14,40	3/4	38,00
1/1	3,60	1/5	16,80	2/7	38,00
0/4	4,00	2/3	19,00	4/2	42,00
1/2	6,00	3/1	20,0—20,5	5/0	42,60
0/5	6,00—6,25	1/6	20,0—21,3	3/5	45,00
2/0	6,40	2/4	24,00	4/3	48,0—50,0
0/6	8,30	1/7	24,00	5/1	50,00
1/3	9,00—9,40	3/2	25,0—26,6	3/6	51,00
2/1	10,0—10,2	4/0	26,66	4/4	51,50
0/7	11,20	2/5	28,8—30,0	3/7	57,50
1/4	12,50	3/3	32,00	5/2	60,00

hervorw. sind Einfluss bei der Figuren der Unter- und da- erhal- ten. Da unter- erstellte, re Vor- konnte mmung Figuren the aus ass die- g sind, von den Ton- en 1/2, compli- beob- en Ton- sich die chteten

nhöhe

3,40
3,40
8,00
8,00
2,00
2,60
5,00
—50,0
0,00
1,00
7,50
0,00

Wenden wir uns nunmehr zu einer eingehenden Betrachtung der erzwungenen Schwingungen und ihrer Klangfiguren.

So lange die Tonhöhe der erzwungenen Schwingung bedeutend tiefer ist als diejenige des tiefsten Eigentones, schwingt die Platte ohne Knotenlinien. Aufgestreuter Sand wird über den Rand heruntergeworfen. Diese Erscheinung und die Anhäufung von Lycopodiumpulver um den Mittelpunkt beweist, dass die Schwingungen in der Mitte der Platte am stärksten sind und nach dem Rande zu abnehmen. Bei allmählich wachsender Tonhöhe bildet sich ein Ring von Lycopodium um die Mitte der Platte; dieser Ring wächst, deformirt sich langsam und zerreissst schliesslich, sodass bei der Tonhöhe 0,5 (Fig. 1) zwei Bogen von Lycopodiumpulver die Stellen der grössten Ausschwingung bezeichnen.

Wächst die Tonhöhe noch mehr, so bleibt ein kleiner Ring von Sandkörnern um den Mittelpunkt der Platte liegen; bei der Tonhöhe 0,65 hat sich deutlich eine kleine Knotenlinie gebildet (Fig. 2). Dabei ändern sich die Maximallinien allmählich weiter ab. Die Knotenlinie nimmt, während sie sich mit wachsender Tonhöhe vergrössert, eine ellipsenähnliche Gestalt an (Fig. 3, 4 und 5); gleichzeitig bleibt etwas Lycopodiumpulver in der Mitte liegen und bildet anfangs einen kleinen Wirbel, später eine schmale Anhäufung über der grossen Axe der Knotenlinienfigur. Bei der Tonhöhe 0,74 hat die Knotenlinie den Rand der Platte erreicht (Fig. 6); sie hat jetzt kaum mehr Aehnlichkeit mit einer Ellipse und verliert diese Aehnlichkeit immer mehr. Bei der Tonhöhe 0,78 (Fig. 7) sieht man deutlich, dass die Knotenlinienfigur sich zu einem Paar paralleler Sehnen deformiren will, und wenn vor dem Eintritt dieser Schwingungsform die Figur ihrer grossen Axe die Seite der Concavität zuwandte, so wird sie nachher hyperbelähnlich und ist gegen diese Axe convex (Fig. 8); die Schwingungsform mit zwei geradlinigen Sehnen ist indessen nicht gut rein zu erhalten.

Der allmähliche Uebergang zwischen den Figuren 8 bis 13 ist auffallend und bedarf kaum einer Auseinandersetzung. Die Scheitel der hyperbelähnlichen Figuren nähern sich einander, während sich ihre Schnittpunkte mit dem Rande

der Platte nach den Mitten der vier Quadranten verschieben, in welche die Platte durch die Axen der Figuren getheilt wird. Auf diese Weise strebt die Knotenlinienfigur dem rechtwinkligen Kreuz zweier Durchmesser zu, während sich die Tonhöhe der Einheit nähert; das Durchmesserkreuz selbst stellt sich in der Weise dar, wie ich es in Fig. 13 gezeichnet habe.

Man bemerkt bei den Figuren 8 bis 12, dass auch die *Lycopodiumfigur* sich continuirlich abändert; von Fig. 13 ab habe ich diese nicht mehr gezeichnet, weil der allmähliche Uebergang zwischen den Schwingungsformen durch die Knotenlinien allein hinreichend dargestellt werden kann. — Wenn die Tonhöhe über eins hinaus wächst, so findet die Umwandlung der Knotenlinien in derselben Weise statt, als ob man sich durch Verminderung der Tonhöhe vom Grundton entfernte; eine hyperbelähnliche Figur (Fig. 14) deformirt sich allmählich in ein Paar paralleler Sehnen (Fig. 15).

Während aber bei den Figuren 7 bis 11 derjenige von der Knotenlinienfigur begrenzte Theil der Platte, welcher den Mittelpunkt enthält, der kleinere ist, ist derselbe bei den Figuren 14 und 15 der grössere. Lässt man die Tonhöhe noch weiter wachsen, so treten wieder ellipsenähnliche Figuren auf (Fig. 16 und 17), deren kleine Axe bedeutend grösser ist als bei den Figuren 7 und 6.

Als ein allgemeines Gesetz aller erzwungenen Schwingungen können wir den Satz aussprechen:

Wenn die Intensität der Erregung constant ist, so ist die Gesammtintensität einer erzwungenen Schwingung ein Maximum, wenn die erzwungene Schwingung mit einer Eigenschwingung übereinstimmt.

Dieses Gesetz hat sich auch bei den Saiten- und Membranschwingungen bestätigt.

Infolge dieses Gesetzes nimmt die Gesammtintensität der Schwingungen von Fig. 13 bis Fig. 18 allmählich ab; Fig. 18 bei der Tonhöhe 1,38, und die Klangfiguren in deren Nähe sind nur bei recht dünnen Platten einigermassen gut zu erhalten; da aber bei solchen Platten leicht Verbiegungen eintreten, stimmten die von mir erhaltenen Schwingungsformen

niemals vollkommen überein, wenn die Tonhöhe auch genau dieselbe war. — Bei weiter gesteigerter Tonhöhe wächst die Intensität der Vibrationen wieder rasch, da wir uns dem Eigenton 1/0 nähern, welchem die Tonhöhe 1,58 entspricht. Indessen sind auch bei dieser Tonhöhe die von mir gezeichneten Klangfiguren nicht ganz zuverlässig. Bei Anwendung dünner Platten wurde die Bewegung so lebhaft, dass alles Pulver von der Platte flog, oder doch wenigstens keine klare und scharfgezeichnete Knotenlinie zum Vorschein kam. Bei anderen Platten, z. B. aus Gyps, erhielt ich die Figur 20 sehr schön bei der Tonhöhe 1,58; sobald aber der Ton ein wenig verstimmt wurde, erschien gar keine deutliche Knotenlinie mehr, weil bei den dickeren Platten die Intensität zu schnell abnimmt. Die Figuren 21 und 22 waren auch bei dünneren Platten wegen zu geringer Intensität der Schwingung nicht mehr mit Sicherheit zu bestimmen; aus demselben Grunde auch nicht die Figuren 27 und 28. Indessen ist eine allmähliche Deformation der Schwingungsformen nirgend zu erkennen. Je grösser die Tonhöhe wird, desto häufiger werden Eigentöne der Platte passirt, und die Intensitätsunterschiede werden weniger bemerklich.

Es ist zu beachten, dass der Tonhöhe 2,25 die Chladni'sche Klangfigur 0/3 entspricht. Diese Schwingungsform tritt bei den erzwungenen Vibrationen nicht auf, wohl aber zeigt sich bei dieser Tonhöhe eine Klangfigur, welche zu drei Durchmessern, die sich unter einem Winkel von 60° schneiden, symmetrisch ist und zwischen Fig. 25 und 26 liegt. Diese Erscheinung ist sehr auffallend; es fehlen nämlich bei den erzwungenen Schwingungen kreisförmiger Platten alle Chladni'schen Klangfiguren von der Form $m/(2n+1)$, wo die Zeichen m und n Null oder eine ganze Zahl bedeuten.

Die Figuren 29, 30, 31 und 32, denen Tonhöhen von 2,84 bis 3,75 entsprechen, werden durch vier Durchmesser, welche die Platte in acht gleiche Theile theilen, symmetrisch halbirt. Bei der Tonhöhe 3,50 (Fig. 31) tritt eine zweite Knotenlinie auf, ein kleiner Ring um den Mittelpunkt; die äussere Knotenlinienfigur erscheint bei dieser Schwingungsform als ein dem Randkreise der Platte eingeschriebenes

Quadrat, dessen Ecken nur etwas abgestumpft sind. In Figur 32 (Tonhöhe 3,75) hat sich die äussere Knotenlinie zu zwei hyperbelartigen Figuren umgebildet, deren entsprechende Axen senkrecht aufeinander stehen. Bei wachsender Tonhöhe deformiren sich diese hyperbelähnlichen Figuren ungleich, während die innere Knotenlinie elliptisch wird. Figur 34 zeigt den Uebergang von Figur 32 zur der Chladni'schen Figur 0/4, für welche Chladni die Tonhöhe 4,00 angibt. Die Chladni'sche Klangfigur habe ich indessen nie erhalten, wohl aber Figuren, welche ihr näher kamen als Figur 34, die aber wegen zu starker Bewegung der Platte nicht recht deutlich wurden.

Sobald der Ton wesentlich höher wird als 4,00, treten wieder geschlossene Knotenlinien auf, von denen die innere ellipsenähnlich ist und sich allmählich zu einem geradlinigen Sehnenpaar umbildet, während die äussere allmählich in einen Kreis übergeht (Fig. 39).

Es ist hier der Ort, darauf aufmerksam zu machen, dass die Knotenlinien sich niemals in Punkten durchschneiden; die Schnittstellen erscheinen vielmehr so, wie ich es bei Figur 39 und später angedeutet habe.

Sehr viele Schwingungsformen haben nur eine einzige Symmetriaxe, wie die Figuren 40 und 42. Man darf dieselben durchaus nicht für „Verzerrungen“ halten, da sie bei denselben Platten erhalten wurden, welche bei anderen Tonhöhen die regelmässigsten Klangfiguren zeigten. Ueberdies hat Chladni eine der Figur 42 ganz ähnliche Schwingungsform bei freischwingenden Platten erhalten und genau angegeben, wie man dieselbe erzeugen kann; nur gibt Chladni an, dass die Klangfiguren 20 und 21 der Tab. II in den „Entdeckungen über die Theorie des Klanges“ gleiche Tonhöhe haben, während ich für die entsprechenden Figuren 43 und 42 merklich verschiedene Tonhöhen finde.

Bei der Tonhöhe 6,30 (Figur 44) haben wir wieder eine hyperbelartige innere und eine kreisförmige äussere Knotenlinie, ähnlich wie in Figur 41; nur ist der Abstand der Scheitel bei der zweiästigen Knotenlinie grösser als in Fig. 41. Der Uebergang zwischen den Figuren 41 bis 44 ist also eine

gute Analogie des Ueberganges von Figur 11 bis Figur 14. Auch ist die nächste weitere Umformung der inneren Knotenlinie von der Tonhöhe 6,30 aufwärts analog derjenigen der einzigen Knotenlinie in den Figuren 14 bis 20; nur geht bei der grösseren Tonhöhe die Deformation bedeutend schneller vor sich.

Nach Chladni kommt der Klangfigur 2/0 ungefähr die Tonhöhe 6,50 zu. Ich zweifle nicht, dass diese Schwingungsform auch bei den erzwungenen Schwingungen vorkommt, obwohl ich dieselbe aus später zu nennenden Gründen nicht erhalten konnte. Nachdem die Tonhöhe 6,50 überschritten ist, bilden sich bei abnehmender Intensität der Bewegung deutlich und klar ellipsenähnliche innere Knotenlinien, wie Figur 45 zeigt.

Die nächst höhere Chladni'sche Klangfigur, welche nach unseren Erfahrungen bei den erzwungenen Schwingungen, wenn auch nicht ohne eine Abänderung, die durch die Eigenschaft des Mittelpunktes der Platte als Erregungsstelle der Schwingungen bedingt ist, erhalten werden kann, ist 0/6 bei der Tonhöhe 8,33 (nach Chladni). Damit die Schwingungsform 45 in diese Klangfigur, welche drei zweiästige, hyperbelähnliche Knotenlinien zeigen wird, übergehen kann, muss der äussere Knotenkreis der Figur 45 eine durchgreifende Veränderung erfahren. Die Anfänge zu dieser Deformation zeigen die Figuren 46 und 47. Die äussere Knotenlinie wird sozusagen sechseckig und bekommt also drei Symmetrieaxen; auch die innere Knotenlinie deformirt sich allmählich, und schliesslich zerreissen beide Knotenlinien so, dass sich drei hyperbelartige Figuren bilden. Ich habe diese Uebergänge nicht durch Zeichnungen verfolgt, weil die von mir erhaltenen Klangfiguren nicht deutlich genug waren, um gut fixirt werden zu können; ich konnte nur constatiren, dass der angedeutete Uebergang wirklich stattfindet.

Die Chladni'sche Klangfigur 1/3 (Tonhöhe 9,0—9,3) kann bei den erzwungenen Schwingungen nicht auftreten. Wenn man aber berücksichtigt, was wir bei Besprechung der Figuren 25 und 26 gesagt haben, so darf man erwarten,

dass auch hier bei der betreffenden Tonhöhe eine Schwingungsform eintritt, welche an die Chladni'sche Figur erinnert. Nachdem die Tonhöhe 8,33 merklich überschritten ist, erhält man wieder zwei geschlossene Knotenlinien, von denen die äussere ein Kreis ist, dessen Radius ein wenig grösser ist, als bei den Knotenkreisen in Fig. 48, 44 und 45, während die innere dreiaxig ist und sich entsprechend den Figuren 28 bis 26 deformirt. Bei der Tonhöhe 9,0 bildet sich noch eine der Fig. 48, für welche ich die Tonhöhe 8,80 berechnet habe, ähnliche Schwingungsform. Bei den nächsten weiteren Deformationen verändert sich die innere Knotenlinie alsdann ähnlich wie die einzige Knotenlinie in den Figuren 27 bis 30.

Der Uebergang zwischen den Figuren 49 bis 55 bedarf keiner eingehenden Besprechung; es ist aber zu bemerken, dass in den Figuren 48 bis 51 die äussere Knotenlinie wesentlich unverändert kreisförmig bleibt, und dass die in Figur 52 begonnene Deformation dieser Knotenlinie zu einem etwas grösseren Knotenkreise überführt, welcher wieder in einem ziemlich weiten Intervall nicht merklich verändert wird. Figur 55 entspricht nahezu der Chladni'schen Klangfigur 1/4; als Tonhöhe derselben finde ich 12,50. Der aufmerksame Leser wird den Uebergang von dieser Figur zu der nächsten Chladni'schen Schwingungsform 2/2 (Tonhöhe 14,40) durch die Figuren 56, 57 und 58 genügend charakterisiert finden. Letztere ist die der Chladni'schen Klangfigur 2/2 ähnlichste Figur, welche ich erhalten habe. Das Auftreten der Chladni'schen Figur 3/0 habe ich leider wieder nicht constatiren können.

Da der Mittelpunkt der Scheibe der Erregungspunkt der Schwingungen ist, so sind die innersten Knotenlinien am schwersten klar zu erhalten. Bei den meisten von Chladni gezeichneten Klangfiguren, welche durch Streichen mit einem Violinbogen vom Rande aus erregt wurden, weichen die äusseren Knotenlinien meist von der Kreisform ab und erscheinen gewellt oder, wie Chladni sich ausdrückt, zeigen Biegungen. Meines Erachtens sind diese Erscheinungen an den Chladni'schen Figuren, welche viele Theoretiker als

„Verzerrungen“ aufzufassen scheinen, die Folge davon, dass an den Stellen der Schwingungserregung die Voraussetzungen der Differentialgleichungen, aus welchen die Theorie der freien Schwingungen Durchmesser und Kreise als die regulären Knotenlinien ableitet, nicht erfüllt bleiben. Aus derselben Ursache erklärt sich meiner Meinung nach leicht, warum ich bei den erzwungenen Schwingungen wohl den theoretischen Figuren ähnliche Schwingungsformen erhalte, aber niemals solche, welche genau der Theorie entsprechen. Die äussersten Knotenlinien kommen bei meinen Figuren um so mehr mit der Theorie überein, je complicirter die Schwingungsform ist, die innersten deformiren sich aber um so leichter und rascher, je grösser die Tonhöhe wird.

Der allmähliche Uebergang von einer Schwingungsform zur anderen lässt sich daher um so weniger leicht beobachten, je mehr Knotenlinien auftreten. Man beachte übrigens die Figuren 58, 63, 67, 70, 75, 77, 79 und 83, welche mehr oder weniger den Klangfiguren freier Schwingungen entsprechen; alle diese Figuren kommen den theoretischen Schwingungsformen viel näher, als die von Chladni beobachteten Klangfiguren.

Der allmähliche Uebergang von Figur 64 zu Figur 74 bedarf keines Commentars. Der weitere Verlauf der Deformation der Knotenlinien mit wachsender Tonhöhe ist indessen nur schwierig ohne eine grosse Anzahl von Figuren darzustellen. Ich habe mich deshalb damit begnügt, nur einige charakteristische Schwingungsformen zu zeignen.

Recapituliren wir nunmehr kurz die auf die Art des untersuchten schwingenden Körpers bezüglichen Ergebnisse unserer Untersuchung, welche die auf p. 475 genannten Gesetze in jeder Hinsicht bestätigt.

1. Eine kreisförmige Platte zeigt unter den Schwingungsformen, welche durch eine vom Mittelpunkt der Platte aus sich verbreitende periodische Bewegung erzeugt werden, auch gewisse den Chladni'schen ähnliche Figuren, bei welchen sich der Mittelpunkt als ein Knotenpunkt charakterisiert.

2. Die Klangfiguren der freien Schwingungen, bei welchen eine ungerade Anzahl von Durchmesserknotenlinien

auftritt, also die Schwingungsformen $m/(2n+1)$, fehlen indessen bei den erzwungenen Schwingungen.

3. Den Chladni'schen Klangfiguren mit einer geraden Anzahl von Durchmesserknotenlinien (den Klangfiguren $m/2n$) entsprechen erzwungene Schwingungen, bei denen n hyperbelartige Figuren, deren Scheitel auf einer und derselben Geraden liegen, als Knotenlinien auftreten. Die Bewegung der Platte im Mittelpunkte, welche nicht im Vergleich zu der Amplitude anderer Punkte der Platte als sehr klein betrachtet werden kann, und eine Verletzung der Differentialgleichung der Bewegung in der Nähe des Mittelpunktes sind meines Erachtens die Ursache davon, dass die Unähnlichkeit zwischen den Formen der erzwungenen Schwingungen und den theoretisch abgeleiteten Klangfiguren um so mehr hervortritt, je grösser n wird.

4. Die Chladni'schen Klangfiguren $m/0$, welche nur Knotenkreise zeigen, entziehen sich der Beobachtung bei den erzwungenen Schwingungen, wenn m grösser als 2 ist. Ich glaube, dass man die „Verzerrung“ der inneren Knotenkreise derselben Ursache zuschreiben muss, welche ich unter 3. erwähnte.

5. Die Knotenlinien schneiden sich auch bei den erzwungenen Schwingungen niemals in Punkten, d. h. bei allen Schnittstellen tritt eine kleine Verzerrung der Knotenlinie ein, und viele Klangfiguren sehen so aus, als ob sich die Knotenlinien gar nicht durchschnitten. (Vgl. Fig. 41, 48, 53 u. a.).

Es wird nicht überflüssig sein, zu bemerken, dass man viele Chladni'sche Klangfiguren, welche bei der Erregung der Schwingungen im Mittelpunkt der Platte nicht zu erhalten sind, darstellen kann, wenn man einen anderen Erregungspunkt wählt. Dann muss natürlich die Platte in der Mitte durch eine Strehlke'sche Gabel oder eine ähnliche Einrichtung festgehalten werden. Wenn man beispielsweise den Faden, der die Schwingungen der Stimmgabel auf die Platte überträgt, in der Mitte eines Radius befestigt und bei dieser Versuchsanordnung die erzwungenen Schwingungen untersucht, so gehorchen auch die hierbei auftretenden

Klangfiguren den allgemeinen Gesetzen der erzwungenen Schwingungen. Im übrigen ändert sich alles, sowohl die Schwingungsformen selbst, als auch die Art der Uebergänge zwischen denselben, und selbst die möglichen Chladni'schen Klangfiguren sind zum Theil andere als bei der in der vorliegenden Abhandlung betrachteten Anordnung.

Die Versuche, deren Ergebnisse ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe, sind meist bereits im Jahre 1881 im physikalischen Institut der Universität Berlin ausgeführt worden. Ich fühle mich verpflichtet, Hrn. Geheimrath von Helmholtz für mannigfache Anregung und Förderung bei meinen Arbeiten auch öffentlich Dank zu sagen.

Marburg, im März 1883.

IV. Notiz über trockene Ladungssäulen;
von Julius Elster und Hans Geitel.

An Zamboni'schen Säulen kann man Erscheinungen beobachten, die unzweideutig auf eine Polarisation ihrer Platten hinweisen. Bringt man den Kupferpol einer solchen Säule mit dem positiven, den Zinnpol mit dem negativen Auslader einer Holtz'schen Maschine in Verbindung, so zeigt, nach einer nur einige Minuten andauernden Thätigkeit der Maschine die Säule, von ihrer Verbindung mit der letzteren wieder gelöst, eine bedeutend verstärkte Spannung, die sich selbst nach wiederholter Entladung fast in gleicher Intensität wieder herstellt. Erst nach Verlauf einiger Stunden kehrt dieselbe in ihren Anfangszustand zurück.

Für derartige Versuche eignet sich eine auch sonst für Demonstrationszwecke empfehlenswerthe Form der Säule: man zieht die einzelnen Plattenpaare vermittelst einer Nadel auf einen starken Seidenfaden auf. In dieser Gestalt kann dieselbe leicht zwischen die Auslader der Maschine gebracht werden und störende Einflüsse, wie sie sich bei einer Glas-

umhüllung zeigen würden, sind vermieden. Eine Säule von 11000 Plattenpaaren von 1 qcm Fläche gab nach zehnminuten-langer Ladung zwischen zwei mit den Polen verbundenen Metallkugeln ca. 1 mm lange Funken und vermochte eine kleine Geissler'sche Röhre anfangs continuirlich, dann intermittirend zu erleuchten. Es war hiernach zu erwarten, dass sich auch trockene Ladungssäulen aus nur einem Metall nach Analogie der Planté'schen Kette construiren liessen. Es wurden Platten von Bleifolie auf beiden Seiten mit Seidenpapier belegt, das vermittelst Kali-Wasserglas, dem etwas Bleioxyd zugesetzt war, aufgeklebt wurde. Die Platten wurden alsdann in 1 qcm grosse Stücke geschnitten und, wie oben angegeben, auf einen Seidenfaden gezogen. Eine Säule von 7000 solchen Platten nahm zwischen den Polen einer Holtz'schen Maschine ebenfalls eine sehr kräftige Polarisation an. Die Wirkung war fast noch energischer, als die der zuvor beschriebenen. Damit der Versuch gelinge, ist erforderlich, dass die trennenden Papierschichten einen gewissen Grad von Feuchtigkeit haben, der sich infolge der hygroskopischen Eigenschaften des Wasserglases von selbst herstellt, wenn man die Säule 24 Stunden unter einer Glasglocke neben Wasser liegen lässt.

Die Spannung an den Polen sinkt nach der Ladung ziemlich schnell, sodass Funken von 1 mm Länge nur innerhalb der ersten 10 Minuten zu erhalten sind, aber selbst nach 24 Stunden kann man mit Hülfe eines nicht besonders empfindlichen Goldblattelektroskopes noch deutlich freie Electricität an den Polen der Säule nachweisen.

Auch hier zeigt sich, dass die durch den Strom electrolytisch auf den Platten abgeschiedenen Producte, in dem vorliegenden Falle Bleisuperoxyd, bedeutend kräftiger wirken, als wenn sie auf anderem Wege auf dieselben gebracht sind. Eine aus Bleiplatten, welche auf der einen Seite mit chemisch dargestelltem Bleisuperoxyd, auf der anderen mit Bleioxyd überzogen waren, construirte Säule von 1000 Plattenpaaren gab am Electroskope eine verhältnissmässig viel geringere Spannung.

Da die electromotorische Kraft trockener Ladungssäulen

nie constant bleibt, sondern der Natur der Sache gemäss von Anfang an stetig abnimmt, so dürfte denselben eine praktische Bedeutung wohl nie zukommen. Immerhin sind sie aber vorzüglich dazu geeignet, einem grossen Zuhörerkreise das Princip der Accumulatoren zu illustrieren. Die Holtz'sche Maschine vertritt alsdann die dynamoelectriche Maschine und die trockene Säule den Planté'schen oder Faure'schen Accumulator; die Spannungerscheinungen an den Polen der Säulen sind so energisch, dass sie auf weithin wahrgenommen werden können.

Wolfenbüttel, im Mai 1883.

V. Ueber die optischen Eigenschaften der Platin-cyanüre; von Walter König.

Haidinger war der erste, der auf die eigenthümliche Art des Flächenschillers gewisser Krystalle, so der Magnesium-, Barium-, Kalium-Platincyanüre u. a., aufmerksam gemacht hat. Er hat für eine Reihe solcher Krystalle die Farbe des Metallglanzes und die Beziehung seiner Polarisationsrichtung zu den Elasticitätsaxen des reflectirenden Körpers festgestellt.¹⁾ Später haben Stokes u. a.²⁾ diese Verbindungen auf ihre Fluorescenz, und Kundt³⁾ wenigstens eine derselben, Magnesium-Platincyanür, auf ihre anomale Dispersion hin untersucht. Die folgenden Mittheilungen bringen weitere Beiträge zur Kenntniss des optischen Verhaltens dieser Krystalle. Mir waren dieselben in sehr schönen Exemplaren aus der chemischen Fabrik des

1) Haidinger, Pogg. Ann. **68**. p. 302. 1846; **70**. p. 574. 1847; **71**. p. 321. 1847; **76**. p. 99. u. 294. 1849; **77**. p. 89. 1849; **81**. p. 572. 1850.

2) Vgl. Hagenbach, Pogg. Ann. **146**. p. 402. 1872. Grailich, Krystallographisch-optische Untersuchungen.

3) Kundt, Pogg. Ann. **143**. p. 267. 1871.

Hrn. Dr. Schuchardt in Görlitz zugänglich, und ich habe besonders die Beziehung zwischen Metallglanz und Absorption an ihnen genauer zu ergründen gesucht.

Um zunächst die Ergebnisse der Haidinger'schen Beobachtungen kurz zu recapituliren, so besteht die Haupt-eigenthümlichkeit dieser Krystalle darin, dass sie auf gewissen Flächen einen metallischen Glanz reflectiren, der eine deutlich hervortretende Färbung besitzt und geradlinig polarisiert ist. Die Krystalle sind prismenförmig, und es sind die Seitenflächen der Prismen, welche diesen Metallglanz zeigen. Er ist bei den genannten Platincyanüren, ebenso bei krokonsaurem Kupferoxyd und platsaurem Ammoniak in der zur Hauptaxe der Prismen senkrechten Ebene polarisiert; doch gibt es auch Verbindungen, wie das chrysolepin-saure und das aloetinsaure Kali, welche einen in der Richtung der Hauptaxe polarisierten Flächenschiller besitzen.

Ihrer Krystallform nach gehörten die von mir untersuchten Substanzen in der Mehrzahl zu den optisch zweiaxigen: Yttriumplatincyanür ist rhombisch, Bariumplatincyanür ist monoklin. Der Metallschiller war aber auf allen der Längsaxe der Prismen parallelen Flächen genau gleich; die zur Längsaxe senkrechten Richtungen erscheinen also in dieser Beziehung als gleichwerthig, oder die Krystalle als optisch einaxig, eine Annahme, die sich für das Folgende als ausreichend erweisen wird.

Ausser dem beschriebenen Metallglanz hat Haidinger aber noch auf den Endflächen der Prismen von Magnesium-Platincyanür einen lasurblauen Schiller gefunden, der nicht in Bezug auf den Krystall orientirt, sondern stets senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Haidinger behauptet, dass diese Art von Metallglanz auch auf den Seitenflächen dieser Prismen zugleich mit dem zuerst beschriebenen auftrete; allein ich habe diese Behauptung an den von mir untersuchten Krystallen nicht bestätigt gefunden. Allerdings ist, wenn man das reflectirte Licht mit der dichroskopischen Loupe betrachtet, der grüne Metallglanz der Seitenflächen mehr gelblich, wenn die Hauptaxe senkrecht zur Einfalls-ebene steht, und mehr bläulich, wenn sie in der Einfallsebene

liegt; aber in beiden Fällen ist das andere Bild der Loupe ganz farblos. Die beiden Arten von Metallglanz unterscheiden sich auch noch in anderer Weise voneinander: der grüne der Seitenflächen ist unter allen Einfallswinkeln sichtbar, nur dass er bei fast streifender Incidenz, wie natürlich, in Weiss übergeht, während der lasurblaue der Endflächen nur bei mittleren Incidenzen hervortritt.

Bei den folgenden Untersuchungen handelt es sich nur um die zuerst beschriebene, weit häufigere Art des Metallschillers. Ueber den Zusammenhang desselben mit der Absorption hat Haidinger nur Folgendes festgestellt: „Der orientirte Flächenschiller stimmt in seiner Polarisationsrichtung mit der Polarisationsrichtung des mehr absorbirten Strahles doppeltbrechender Krystalle überein.“ Nun würde nach unseren theoretischen Vorstellungen dem Metallglanz eine Absorption entsprechen, die sich schon in den obersten Schichten des reflectirenden Mittels vollendet. Es ist also die Frage aufzuwerfen, ob eine derartige Absorption für jenen einen Strahl und speciell für die Farben, welche metallisch reflectirt werden, tatsächlich besteht. Untersucht man das von den Krystallen durchgelassene Licht, so erscheint dasselbe allerdings annähernd complementär gefärbt zur Farbe des Metallglanzes; z. B. lässt Yttrium-Platincyanür, welches grün reflectirt, nur das rothe Ende des Spectrums durch, Barium-Platincyanür, welches tiefblau schillert, nur die Farben von Roth bis Grün. Allein mit der dichroskopischen Loupe untersucht, zeigen die Krystalle — beiläufig bei einer Dicke von circa $1\frac{1}{2}$ mm — wenig oder gar keinen Farbenunterschied der beiden längs der Hauptaxe und senkrecht zu derselben polarisierten Bilder. Also muss in diesen Krystallen ausser derjenigen Absorption, welche wir uns mit der metallischen Reflexion verbunden denken, noch eine andere, ziemlich starke, aber doch allmählicher wirkende Absorption existiren. Wie stark schon diese ist, geht z. B. für Barium-Platincyanür daraus hervor, dass selbst bei einem Dünnschliff von 0,07 mm Dicke der gewöhnliche Strahl noch immer eine kräftige, grüne Färbung besitzt, von der sich die des ungewöhnlichen, d. h. des metallisch

reflectirten Strahles nur durch einen etwas ins Bräunliche spielenden Ton unterscheidet.

Um die allmähliche und die metallische Absorption von einander zu trennen, war es nöthig, die Substanzen in weit dünneren Schichten zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden kleine Splitter der Krystalle in Wassertropfen aufgelöst, und diese Tropfen einer langsamem Verdunstung überlassen. Die Krystalle, die sich dabei bildeten, konnten ihrer Kleinheit wegen nur mit Hülfe eines Mikroskopes (30-fache Vergrösserung genügte meist) untersucht werden, wobei ein Nicol unter dem Objecttisch oder vor dem Ocular den gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahl voneinander zu trennen gestattete. Um nicht blos im weissen Lichte, sondern auch im homogenen Spectrum beobachten zu können, wurde das Mikroskop an die Stelle des Oculars des Beobachtungsfernrohres eines Spectralapparates gesetzt, der Art, dass der mit einem Nicol versehene Apparat in der Ebene der mikroskopischen Objecte ein geradlinig polarisirtes Spectrum entwarf, dessen Linien im Mikroskope deutlich zu sehen waren. Auf diese Weise konnte zunächst das Verhalten der kleinen Krystalle im durchgehenden Lichte mit Genauigkeit festgestellt werden. Um dasselbe im reflectirten Lichte zu erreichen, wurde vor das Objectiv des Mikroskopes unter 45° Neigung gegen seine Sehaxe ein Deckgläschen geklebt, das dazu diente, entweder weisses Tageslicht von oben her auf den Krystall zu werfen, oder in geeigneter Verbindung mit dem Spectroskop das von dem letzteren entworfene Spectrum von oben her auf den Krystall zu projiciren.

Dies die Beobachtungsmittel. Zuerst wurden damit die Krystalle untersucht, wie sie sich beim Verdunsten eines Tropfens in freier Luft auf einer Glasplatte bildeten. Später aber liess ich, um Krystalle von sehr geringen und zugleich messbaren Dicken zu erhalten, den Tropfen zwischen zwei Glasplatten auskristallisiren, von denen die eine etwas convex, die andere etwas concav geschliffen war, und die für gewöhnlich dazu dienten, das Farbenspiel der Newton'schen Ringe zu demonstrieren. Sie befanden sich in einer Messingfassung und konnten mit Hülfe von Schrauben fest auf ein-

ander gepresst werden, wobei dann im reflectirten Lichte die Interferenzringe auf das glänzendste hervortraten. Die keilförmige Gestalt der Luftsicht, in der hier der Tropfen auszukrystallisiren gezwungen war, liess erwarten, dass sich Krystalle von sehr verschiedener, aber immer sehr geringer Dicke ausbilden würden, und die Interferenzfarben gestatteten, die Dicke der Luftsicht und somit wenigstens den Maximalwerth der Dicke der Krystalle zu berechnen.

Dieses Verfahren wurde auf drei, in Farbe und Metallglanz verschiedenartige Substanzen angewandt, und folgende Resultate damit erhalten:

1. Barium-Platincyanür.

Es ist bekanntlich grün und reflectirt einen tiefblauen Metallschiller, der senkrecht zur Längsaxe polarisirt ist. Es setzten sich zwischen den Glasplatten Krystalle ab bis an das Grau der ersten Ordnung heran, also bis zu einer Dicke von circa 0,00013 mm herab. Sie waren meist schmal, lang und verästelt. Für den der Längsrichtung parallel polarisirten Strahl waren sie farblos und zeigten keine merkliche Absorption im Spectrum. Für den ungewöhnlichen, d.h. zur Längsrichtung senkrecht polarisirten Strahl dagegen waren sie grün und absorbierten das blauviolette Ende des Spectrums von einer bestimmten Stelle im Blauen hinter der *F*-Linie an. Eine Verschiedenheit der Absorption je nach der Dicke war nicht bemerkbar. Derselbe Strahl, für den diese Absorption stattfand, wurde mit dem für diese Substanz charakteristischen blauen Metallglanze reflectirt.

2. Yttrium-Platincyanür.

Dieser Stoff ist dem Magnesium-Platincyanür nahezu gleich. Die grossen Krystalle waren tief dunkelroth und reflectirten einen grünen, senkrecht zur Hauptaxe polarisirten Metallglanz. Zwischen den Glasplatten bildeten sich Ablagerungen dieser Substanz bis ins mittlere Grau der Newton'schen Ringe hinein, theils länglich und scharf begrenzt, wie namentlich in den dickeren Schichten, theils büschelförmig und viel verästelt, wie namentlich nach der

Mitte zu. Ihre krystallinische Structur verrieth sich in ihrem Dichroismus. Sie erschienen sämmtlich farblos, wenn das durchgehende Licht ihrer Längsaxe parallel polarisirt war; erst bei den dickeren, vom Centrum der Interferenzringe am weitesten entfernten Krystallen begann sich die für diesen Strahl wirksame, allmähliche Absorption in Form eines schmalen, blassen Schattens im Grünen bemerkbar zu machen. Für den ausserordentlichen Strahl dagegen war stets eine vollständige Absorption derjenigen Farben vorhanden, welche metallisch reflectirt wurden. Aber merkwürdiger Weise verhielten sich hierbei die zwischen den Glasplatten befindlichen Krystalle nicht mehr gleich, sondern trennten sich in vier, durch die Art ihrer Absorption und Reflexion scharf voneinander unterschiedene Gruppen:

1. Krystalle, die für den ungewöhnlichen Strahl kräftig roth erschienen. Sie lagen von den dickeren Schichten an bis ins Roth der ersten Ordnung hinein, also bis zu einer Luftdicke von etwa 0,00027 mm. Die rothe Färbung entstand durch eine Absorption, welche hinter *D* etwa um ein Drittel des Zwischenraumes zwischen *D* und *E* begann und von hier an vollständig war. Ein Unterschied in der Absorption für die dickeren und dünneren dieser Krystalle war nicht zu bemerken. Im reflectirten Lichte zeigten sie den grünen Metallschiller, wie er dem Yttrium-Platincyanür zukommt.

2. Krystalle von schöner, goldgelber Färbung. Sie lagen innerhalb der zweiten Farbenordnung und bis ins Weiss der ersten hinein, also zwischen den Luftdicken 0,00050 mm und 0,00013 mm. Der gelben Färbung entsprach eine Absorption, die hinter der *b*-Linie etwa um ein Viertel des Abstandes der *b*- von der *F*-Linie begann und sich über das ganze violette Ende des Spectrums erstreckte. Diese Krystalle hatten einen tiefblauen Metallschiller von derselben Art der Polarisation, wie der grüne der unter 1. beschriebenen Krystalle.

3. Hellgrüne Krystalle. Sie kamen vornehmlich im Weiss der ersten Ordnung vor. Die Absorption begann noch tiefer im Blauen als bei den gelben Krystallen, und sie reflectirten

einen violetten Metallschiller, polarisirt wie der grüne und der blaue.

4. In sehr verschiedenen Luftdicken kamen endlich noch Krystallbildungen vor, die für den ausserordentlichen Strahl ebenso farblos waren, wie für den ordentlichen und auch keinerlei metallische Reflexion mehr erkennen liessen.

Diese vier Arten von Krystallen kamen stellenweise so mit und nebeneinander vor, dass sie als Theile eines und desselben Krystallgebildes erschienen; nirgends aber war ein allmälicher Uebergang der einen Art in die andere zu entdecken. Auch konnte für jede einzelne der beschriebenen Arten kein Unterschied der Absorption gefunden werden, ob nun die Krystalle an dickeren oder dünneren Stellen der Luftsicht lagen. Nur in Betreff der sehr schwach sichtbaren, hellgrünen Krystalle ist diese Bestimmung etwas unsicher.

3. Lithium-Kalium-Platincyanür.

Die ursprünglichen, grossen Krystalle sind orangefarben. Sie zeigen für den Strahl, der der Längsrichtung parallel polarisirt ist, einen Absorptionsstreifen im Grünen, der von der Mitte zwischen der *E*- und *b*- bis zur Mitte zwischen der *b*- und *F*-Linie reicht. Für den senkrecht dazu polarisierten Strahl, der mit hellblauem Schiller reflectirt wird, beginnt die Absorption auf der Hälfte zwischen *D* und *b* und erstreckt sich von da über das ganze Spectrum. Zwischen den Glasplatten traten, wie bei Yttrium-Platincyanür, mehrere in Bezug auf Absorption und Reflexion des ausserordentlichen Strahles deutlich unterschiedene Krystallarten auf, die aber sämmtlich für den ordentlichen Strahl gleichmässig farblos waren:

1. Orangefarbene Krystalle. Die Absorption begann bei *E*. Derselbe Strahl, der so absorbiert wird, zeigte reflectirt den hellblauen metallischen Schiller, wie er dem Lithium-Kalium-Platincyanür zukommt. Diese Krystalle lagen in den äusseren Ringen und bis ins Roth der ersten Ordnung hinein.

2. Gelbe Krystalle. Die Absorption begann ungefähr auf der Hälfte zwischen *b* und *F*. Der Metallglanz, polari-

sirt wie der absorbierte Strahl, war von einem dunkleren Blau. Diese Krystalle kamen neben den orangefarbenen vor, erstreckten sich aber in feinen, eigenthümlich gekräuselten Büscheln bis ins Weiss der ersten Ordnung.

3. Hellgrüne Krystalle. Im Weiss der ersten Ordnung kamen dünne, fadenförmige Gebilde vor, die den senkrecht zu ihrer Längsrichtung polarisierten Strahl mit grüner Färbung durchliessen und mit violettem Schiller reflectirten; die Absorption begann etwas hinter *F*. In grösseren Luftdicken fanden sich grünlich gefärbte Krystalle von verschiedener Nuancirung; Absorption und Reflexion schienen noch tiefer im Violetten zu beginnen; für ganz mattgrüne waren sie schliesslich gar nicht mehr festzustellen. Im ganzen war diese Art selten.

4. Farblose Krystalle. Keine Absorption und keine metallische Reflexion mehr. Sie kamen als kleine Parallelogramme oder auch in grösseren Bildungen in sehr verschiedenen Luftdicken vor.

Auch hier waren die beschriebenen Arten scharf von einander getrennt, und es fanden keine Uebergänge zwischen ihnen statt. Andererseits zeigten auch wieder verschieden dicke Exemplare derselben Art keine Unterschiede in Absorption und Reflexion; höchstens die grünen Krystalle schienen hiervon eine Ausnahme zu machen.

Aus allen diesen Beobachtungen ist nun vor allem das ersichtlich, dass die erwartete starke Absorption derjenigen Lichtgattungen, welche im ungewöhnlichen Strahle metallisch reflectirt werden, selbst bei so geringen Dicken, wie die hier vorliegenden, noch thatsächlich besteht. Der durchgelassene und der metallisch reflectirte Antheil des ausserordentlichen Strahles sind einander fast vollkommen complementär. Dass sie es nicht mit absoluter Strenge sind, geht aus Folgendem hervor. Erstens setzt die metallische Absorption nicht plötzlich ein, sondern es findet von den Strahlengattungen des Spectrums, die im ungewöhnlichen Bilde ohne Absorption durchgehen, zu denjenigen, die metallisch absorbirt werden, ein zwar sehr kurzer, aber immerhin allmählicher Uebergang mit wachsender Schwächung des Lichtes statt. Zweitens

war die Frage, ob die metallische Absorption überhaupt eine ganz vollständige sei, kaum mit vollkommener Sicherheit zu entscheiden. Denn wenn sie es auch wirklich ist, so kann das durchgehende Licht doch nur dann vollkommen ausgelöscht werden, wenn seine Polarisationsrichtung genau senkrecht steht zur Längsaxe des Krystalles. Diese Stellung aber war schwer mit Sicherheit zu fixiren. Es schien zuweilen, als ob die stärkeren Fraunhofer'schen Linien in den absorbirten Theilen des Spectrums noch durch die Krystalle hindurchschimmerten. Doch wäre jedenfalls die Durchlässigkeit der Krystalle für die metallisch reflectirten Strahlen nur eine äusserst minimale und gar nicht mit der Durchsichtigkeit eigentlicher Metalle, wie Gold oder Silber, zu vergleichen. Drittens endlich ergab sich, wenn man die Krystalle in der oben beschriebenen Weise im reflectirten Spectrum untersuchte, dass die vollständige metallische Reflexion zumeist etwas später im Spectrum begann, als die vollständige Absorption. Stimmt nämlich die Polarisationsrichtung des auffallenden Spectrums mit der des ungewöhnlichen Strahles überein, so schieden sich die metallisch und die nicht metallisch reflectirten Strahlengattungen auf das deutlichste dadurch, dass jene stark und ohne Unterbrechung reflectirt wurden, für diese dagegen die Interferenzen dünner Blättchen auftraten. Vom Roth ausgehend, nahm man eine Reihe dunkler Interferenzstreifen im Spectrum wahr, die enger und enger aneinander rückten und schliesslich für jede Krystallsorte an einer bestimmten Stelle des Spectrums verschwanden, um einer starken und ununterbrochenen Reflexion für den Rest des Spectrums Platz zu machen. Jene Stelle war dieselbe wie diejenige, bei der im durchgehenden Lichte die Absorption begann; so verschwanden z. B. die Interferenzen für die orangefarbenen Krystalle von Lithium-Kalium-Platincyanür bei der *E*-Linie, und ein wenig dahinter begann die starke Reflexion; für die gelben Krystalle erstreckten sich die Interferenzen bis in die Mitte zwischen *b* und *F*, dann trat bis über *F* hinaus eine glatte, aber schwache Reflexion auf, und erst hinter *F* im Blauen setzte die helle, metallische Reflexion ein, der Art, dass von da ab die beiden

Sorten von Krystallen, die orangefarbenen und die gelben, gleich stark reflectirten. Nun vollendete sich für die gelben Krystalle die Absorption bereits vor der *F*-Linie. Also beginnt die vollständige, metallische Reflexion erst an einer Stelle von kürzerer Wellenlänge, als die vollständige Absorption. Dass hierbei nicht Interferenzen einer zwischen Krystall und Glasplatte befindlichen Luftschicht mit ins Spiel kamen, ging daraus hervor, dass sich die Erscheinungen nicht änderten, als die Platten aus einander genommen und die Krystalle in freier Luft untersucht wurden.

Das durchgelassene und das metallisch reflectirte Licht sind also nicht in aller Strenge, aber doch beinahe complementär. Für diejenigen Strahlengattungen, die zwischen den vollkommen durchgelassenen und den vollkommen reflectirten lagen, schien die allmähliche Absorption, die für die nicht metallisch reflectirten Farben wirksam ist, trotz der geringen Dicke der Krystalle noch nicht ganz beseitigt zu sein; sie muss also um so stärker sein, je mehr man sich den metallisch reflectirten Strahlen im Spectrum nähert, und so erscheint die metallische Absorption geradezu als der Grenzwerth der allmählichen.

Die Thatsachen, die über die Durchsichtigkeit von Metallen bekannt sind, legen nun die Frage nahe, ob die gefundene metallische Absorption durch Verminderung der Dicke der absorbirenden Schicht selbst noch einer weiteren Verminderung fähig ist, der Art, dass entweder für alle absorbirten Strahlen oder wenigstens für einige derselben eine Schwächung der Absorption bemerkbar ist. Für jede einzelne der beschriebenen Krystallsorten ist zwar bis hinunter zu den dünnsten vorhandenen Schichten keine Veränderung der metallischen Absorption zu constatiren gewesen; aber es fragt sich, in welcher Beziehung zueinander die verschiedenen Arten von Krystallen standen, die aus einer und derselben Lösung zwischen den Glasplatten auskristallisiert waren. Wir hatten da zunächst Krystalle, welche in der Farbe des durchgelassenen und des reflectirten Lichtes mit der ursprünglich in Lösung gebrachten Substanz übereinstimmten (die bei Yttrium- und bei Lithium-Kalium-Platin-

cyanür unter 1. beschriebenen); diese will ich als die Stammkrystalle bezeichnen. Im Vergleich mit diesen absorbirten und reflectirten sämmtliche andere Krystallarten, die sich noch bildeten, weniger Strahlengattungen des Spectrums; ausserdem erstreckten sich diese Krystalle mit geringerer Absorptionskraft in dünne Luftschichten als die Stammkrystalle. Diese Umstände könnten auf den Gedanken bringen, dass man es hier vielleicht nur mit verschieden dicken Gebilden derselben Substanz zu thun hätte, und dass hier wirklich eine Verminderung der Dicke zuerst eine theilweise, schliesslich eine vollständige Aufhebung der metallischen Reflexion und Absorption zur Folge hätte. Dem würde freilich als eine sehr auffallende Thatsache gegenüberstehen, dass die Verringerung der Absorption sprungweise und nicht continuirlich erfolgte. Zur Entscheidung hierüber war eine genauere Vergleichung der Brechungsverhältnisse dieser Substanzen erforderlich, welche durch die in den Krystallen auftretenden Interferenzerscheinungen ermöglicht wurde. Diese Untersuchungen wurden speciell am Lithium-Kalium-Platin-cyanür vorgenommen.

Die Interferenzerscheinungen, um die es sich hier handelt, waren doppelter Art:

A. Interferenzen im durchgehenden Lichte.

(Interferenz der Doppelbrechung).

An dem Mikroskop, mit dem ich die Krystalle untersuchte, konnte zwischen Beleuchtungsspiegel und Objecttisch ein Nicol, am Ocular ein zweiter angebracht werden. Stellte man ihre Polarisationsebenen senkrecht zu einander und brachte dann in das dunkle Gesichtsfeld die Glasplatten mit den Krystallen dazwischen, so erschienen diese letzteren in einem prachtvollen Farbenspiel von den mannigfachsten Abstufungen, das am glänzendsten war, wenn die Axen der Krystalle Winkel von 45° mit den Polarisationsebenen der Nicols bildeten. Die Entstehung dieser Farben und ihr Verhalten unter verschiedenen Lagen der Nicols und der Krystalle zu einander, erklärt sich ganz nach den gleichen Prinzipien, wie bei den Farben dünner Gyps-, Glimmer- oder

Quarzblättchen; nur in folgenden Punkten unterscheiden sich die Erscheinungen. Erstens sind die Dicken, bei denen dieses Farbenspiel am lebhaftesten ist, weit geringere, als bei den bisher darauf untersuchten Substanzen, was auf einen grossen Unterschied der Brechungsquotienten des gewöhnlichen und des ungewöhnlichen Strahles schliessen lässt. Zweitens ist das Farbenspiel weit glänzender, und drittens sind die Farben auch ganz andere, als man sie bisher beobachtet hat. Warum dies der Fall ist, sieht man leicht ein, sobald man sich vergegenwärtigt, wie diese Farben sich zusammensetzen. Interferenz der Doppelbrechung ist offenbar nur möglich für diejenigen Strahlengattungen des Spectrums, die sowohl im gewöhnlichen wie im ungewöhnlichen Strahle vom Krystalle durchgelassen werden. Diejenigen Farben, die im ausserordentlichen Strahle metallisch absorbirt wurden, konnten also überhaupt keine Interferenzen zeigen, sondern der vom gewöhnlichen Strahle herrührende Anteil derselben wurde vom Analysator einfach durchgelassen. Diese Farben waren also bei allen Dicken desselben Krystalles mit derselben, wenn auch geringen Intensität in der Gesammtfarbe enthalten; ihre Intensität zwischen gekreuzten Nicols konnte höchstens ein Viertel betragen, wenn die des einfallenden Strahles gleich Eins genommen wird. Dazu kam noch, dass der nicht absorbirte Theil des Spectrums mehrfache Interferenzen zeigte, woraus man schliessen musste, dass die Differenz der Brechungsexponenten ($n_e - n_o$) mit der Wellenlänge stark variire. Aus dem allen war ersichtlich, dass die Farben der Krystalle keine reinen, sondern sehr complicirte Mischfarben waren. Welche Strahlengattungen bei einer bestimmten Dicke des Krystalles durch Interferenz ausgelöscht wurden, und wie damit die Gesammtfarbe wechselte, war leicht zu bestimmen, wenn man die Krystalle statt in weissem, in homogenem Lichte untersuchte, indem man in der oben beschriebenen Weise ein polarisirtes Spectrum auf die Ebene der Krystalle projicieerte. Ich lasse hier einige Bestimmungen folgen betreffend die Farbennuancen und die ihnen entsprechenden Interferenzstreifen der Krystalle zwischen gekreuzten Nicols:

1. Orangefarbene Krystalle. Sie zeigten in den dickeren Theilen der Luftsicht einen graubraunen Farbenton und im Spectrum vier Interferenzstreifen, einen etwas vor *D*, zwei im Grünen nach *E* hin und einen vierten bei *E*. Ein grauer Farbenton rührte von drei Interferenzen her, von denen eine zwischen *C* und *D*, eine zweite zwischen *D* und *E*, und die dritte kurz vor *E* statt hatte. Ein Krystall, der im Grün der dritten Ordnung lag (also Luftdicke $D = \text{ca. } 0,00068 \text{ mm}$), erschien rosa und zeigte zwei Interferenzen, die eine in der Mitte zwischen *D* und *E*, die andere bei *E*. Dieser Krystall setzte sich bis in das Roth der ersten Ordnung fort ($D = \text{ca. } 0,00027 \text{ mm}$); seine Färbung zwischen gekreuzten Nicols ging dabei von rosa durch orange in einen gelblichen, schliesslich in einen grünlichen Ton über; gleichzeitig verschwand von den Interferenzstreifen der zweite bei *E*, der erste rückte allmählich nach *E* hin und verschwand dort ebenfalls.

2. Gelbe Krystalle. Mit abnehmender Dicke der Luftsicht, in der sich die Krystalle gebildet hatten, veränderte sich ihre Farbennuance zwischen gekreuzten Nicols von rosa durch orange und gelblich ins Grünliche, bis schliesslich die feinen Büschel im Weiss der ersten Ordnung ($D = 0,00013 \text{ mm}$) einen blaugrünen Ton annahmen. Im Spectrum lagen die Interferenzen, wie folgt: für rosa eine im Grünen zwischen *D* und *E* und zwei in gleichen Abständen zwischen *b* und *F*; für orange eine kurz vor *E*, eine zweite zwischen *b* und *F*, für den grünlichen Ton zwei zwischen *b* und *F*. Man konnte verfolgen, wie mit abnehmender Dicke die Streifen nach *F* hinrückten und etwas vor *F* verschwanden.

3. Hellgrüne Krystalle. Die dünnen, fadenförmigen Krystalle im Weiss der ersten Ordnung erschienen zwischen gekreuzten Nicols in einem leuchtenden Blau. Die anderen grünen Krystalle zeigten meist einen grünlichen Ton und zwei Interferenzstreifen, von denen der eine etwas vor, der andere etwas hinter *F* lag.

4. Farblose Krystalle. Einige grössere erschienen zwischen gekreuzten Nicols hell-blaugrün, und man erkannte

im Spectrum, dass Roth und Gelb nur schwach durchgingen und zwei Interferenzen im Violetten vorkamen. Die kleineren Krystalle hatten verschiedene Nuancen von tiefem Blau bis zu kaum noch wahrnehmbarem Violett. Es gingen vom Spectrum dann auch nur noch diese Farben mit merklicher Intensität durch.

Aus der continuirlichen Änderung der Farbennuance, welche Krystalle derselben Art zwischen gekreuzten Nicols bei continuirlicher Änderung der Luftdicke zeigten, ging schon hervor, dass die Krystalle, wie die Luftschicht, in der sie sich hätten bilden können, keilförmig waren. Um ihre Dickenänderungen genauer zu verfolgen, wurden die Phasendifferenzen, die sie für Strahlen von bestimmter Brechbarkeit in verschiedenen Dicken hervorriefen, gemessen und verglichen. Zu diesem Zweck wurde das Ocular des Mikroskops sammt seinem Nicol durch einen Babinet'schen Compensator ersetzt, der ein besonderes Ocular nöbst analysirendem Nicol trug. Die Einstellung geschah so, dass zugleich die unter dem Objectiv befindlichen Krystalle und die Interferenzstreifen des Compensators in der Ebene des zwischen den beiden Quarzplatten des Compensators liegenden Fadenkreuzes deutlich sichtbar waren. Man sah dann die Streifen da, wo das Licht den Krystall passirt hatte, verschoben gegen die Streifen an den Stellen, wo das Licht durch die Luftschicht gegangen war, und aus der Grösse der Verschiebung war die Phasendifferenz in bekannter Weise zu berechnen. Diese Bestimmungen geschahen stets für Natronlicht.

Ich will zunächst nur die Resultate für die Stammkrystalle besprechen. Folgende Tabelle gibt acht Messungen der Phasendifferenz Δ für diese Krystalle bei den Luftdicken D :

$D = 0,00028$	$\Delta = 0,29$	$D = 0,00117$	$\Delta = 0,17$
0,00032	0,85	0,00120	0,31
0,00063	0,62	0,00136	0,48
0,00069	0,78	0,00150	0,66

Unbestimmt ist dabei die Anzahl k von ganzen Wellenlängen, die man der gemessenen Phasendifferenz hinzuzufügen hat, um die wahre zu erhalten; man sieht, dass k für die vier

letzten Δ grösser sein muss als für die vier ersten. Nun hängt Δ ab von der Wellenlänge λ , welche das einfallende Licht in der Luft besitzt, von der Dicke d des Krystalles, welche $\gtrless D$ ist, und von der Differenz der Brechungsexponenten des gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahles nach der Formel:

$$\Delta = \frac{d \cdot (n_e - n_o)}{\lambda}.$$

Hinsichtlich d wollen wir jetzt als die zunächst liegende und wahrscheinlichste Hypothese, wenigstens für die orangefarbenen Krystalle, annehmen, dass die Krystalle die Luftsicht vollkommen ausfüllen, also $d = D$ wäre. Berechnet man dann mit diesen Werthen der Dicke den Werth von $(n_e - n_o)$, so erhält man aus sämmtlichen acht Daten nahezu übereinstimmende Zahlen, vorausgesetzt, dass man für die ersten vier $\Delta k = 0$ und für die letzten vier $k = 1$ setzt. Die Werthe von $(n_e - n_o)$ schwanken zwischen 0,58 und 0,65; ihr Mittelwerth ist 0,62.

Diese Zahl ist ungewöhnlich gross; die grösste Differenz der Brechungsquotienten eines Krystalles, die ich in Mousson's Physik angegeben finde, ist 0,35 für Zinnober.¹⁾ Die Hypothese $d < D$ und ebenso jede andere Annahme über die Werthe von k könnte den Werth von $(n_e - n_o)$ aber nur vergrössern; auch dieses spricht für die Hypothese $d = D$. Dieselbe aber wird noch wahrscheinlicher, wenn man die Interferenzen im reflectirten Lichte mit in die Betrachtung zieht.

B. Interferenzen im reflectirten Lichte.

(Newton'sche Ringe.)

Diese Interferenzen und die Art, sie hervorzubringen, habe ich bereits oben (vgl. p. 494 und 499) beschrieben. Sie sind, wie dort erwähnt, für den ausserordentlichen Strahl sehr scharf und deutlich und bieten daher ein geeignetes Mittel, die Wellenlängen zu berechnen bei einer bestimmten Annahme über die Dicke des Krystalles; denn da voraussichtlich das Brechungsverhältniss des ungewöhnlichen Strahles grösser als das des Glases sein wird, so werden, mag

1) Mousson, Physik. 2. p. 665. 1881.

nun der Krystall zwischen Glas und Glas oder Luft und Glas liegen, jedenfalls diejenigen Farben im reflectirten Lichte ausgelöscht werden, für die $\lambda_e = 2d/i$ ist, unter i eine beliebige ganze Zahl verstanden. Es wurde also ein orange-farbener Krystall von oben her mit Natronlicht beleuchtet, und diejenigen Stellen bestimmt, wo das reflectirte Licht ausgelöscht wurde; dies geschah bei den Luftdicken: 0,00068, 0,00055, 0,00042, 0,00028; der Krystall erstreckte sich nämlich vom Grün der dritten bis ins Roth der ersten Ordnung. Die Differenz je zweier, aufeinander folgenden Zahlen der obigen Reihe ist nahezu gleich: 0,00013, 0,00013, 0,00014. Macht man wieder die Hypothese $d = D$, so müsste diese Differenz $= \frac{1}{2}\lambda_e$ sein, oder es wäre die Wellenlänge des Natronlichtes für den aussergewöhnlichen Strahl im Lithium-Kalium-Platincyanür im Mittel aus obigen drei Daten 0,000266. Ist aber $d = D$, so müsste sich λ_e auch aus den den vier Interferenzstreifen entsprechenden Krystalldicken nach der Formel $\lambda_e = 2d/i$ ergeben, und in der That, es ist:

$$\frac{2 \cdot 0,00068}{5} = 0,00027; \quad \frac{2 \cdot 0,00055}{4} = 0,00027; \quad \frac{2 \cdot 0,00042}{3} = 0,00028; \\ \frac{2 \cdot 0,00028}{2} = 0,00028.$$

Diese Zahlen weichen von dem obigen Werthe von λ_e nicht mehr ab, als bei der Unsicherheit dieses Verfahrens zu erwarten ist; man kann demnach als ungefähren Mittelwerth von λ_e annehmen: 0,00027. Dann wäre $n_e = 2,2$, und da $(n_e - n_o)$ unter der gleichen Annahme $d = D$ sich zu 0,6 ergeben hat, so wäre $n_o = 1,6$, also ungefähr gleich dem Brechungsquotienten des Glases. Damit würde es übereinstimmen, dass die Reflexion der Krystalle zwischen den Glasplatten für den ordentlichen Strahl nur eine sehr geringe war und die Interferenzen nicht deutlich hervortreten liess. Sind nun aber die oben angenommenen Werthe von i richtig, so kann man weiter auf Grund dieser Zahlen auch die Wellenlängen für diejenigen Strahlen anderer Brechbarkeit berechnen, welche an denselben Stellen wie das Natronlicht durch die Interferenzwirkung dünner Blättchen im ausser-

ordentlichen Bilde ausgelöscht wurden. Diese Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

i	λ	λ_e	n_e	i	λ	λ_e	n_e
1) $d = D = 0,00068.$							
4	(ca. 0,000 680)	0,00084	2,0	8	0,000 589	0,00027	2,2
5	0,000 589	0,00027	2,2	4	0,000 549	0,00021	2,6
6	0,000 560	0,00023	2,4	5	0,000 530	0,00017	3,1
7	0,000 541	0,00019	2,8	4) $d = D = 0,00028.$			
8	0,000 534	0,00017	3,1	2	0,000 589	0,00027	2,2
2) $d = D = 0,00055.$							
4	0,000 589	0,00027	2,2	3	0,000 547	0,00019	2,8
5	0,000 552	0,00022	2,5				
6	0,000 534	0,00018	3,0				
7	0,000 524	0,00016	3,3				

Diese Zahlen, zusammengefasst und geordnet, ergeben folgende Reihe der Brechungsquotienten:

$$\begin{array}{ccccccc} \lambda = 0,00068 & 59 & 56 & 55 & 54 & 53 & 52 \\ n_e = 2,0 & 2,2 & 2,4 & 2,6 & 2,8 & 3,1 & 3,3, \end{array}$$

also ein rapides Wachsen von n_e mit zunehmender Beschleunigung, wie es der Theorie der anomalen Dispersion entsprechen würde; ähnlich hat für Magnesium-Platincyanür schon Kundt eine starke Zunahme des Brechungsverhältnisses vom Rothen zum Gelben constatirt. Endlich kann man auch für diese Zahlen noch eine Controlberechnung durchführen mit Hülfe der schon ausführlich beschriebenen Interferenzerscheinungen der Krystalle im durchgehenden Lichte zwischen gekreuzten Nicols. Gegenüber den grossen Aenderungen von n_e wird man nämlich bei nur roher Annäherung die Aenderung von n_o nahezu vernachlässigen können; da nun $(n_e - n_o)$ für Natronlicht bekannt ist, so liessen sich danach dann auch für die anderen oben angeführten Strahlengattungen angenäherte Werthe für $(n_e - n_o)$ aufstellen, und mit deren Hülfe könnte man wieder berechnen, welche Farben bei einer bestimmten Dicke des Krystalles durch die Interferenz der Doppelbrechung ausgelöscht werden müssten. Auch eine derartige Berechnung gibt im vorliegenden Falle eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

Alle diese Zahlen gehen in strenger Folgerung aus der einen Annahme $d = D$ hervor, und ihre Uebereinstimmung ist offenbar eine wesentliche Stütze für die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese. Allerdings kann nicht geleugnet werden, dass man dieselbe Uebereinstimmung erhalten würde, wenn man D/d nicht = 1, sondern gleich einer beliebigen Constanten $h > 1$ annähme; dann würden sich sämmtliche n_e und n_o um das Verhältniss h grösser ergeben. Diese Annahme würde berechtigt sein, wenn sich aus der Lösung zwischen den Glasplatten ein zusammenhängender, gleichförmiger Niederschlag gebildet hätte; denn dessen Dicke müsste offenbar an jeder Stelle der Dicke der Lösungsschicht, aus der er sich abgesetzt hätte, proportional sein, und diese Proportion würde wahrscheinlich nicht gleich Eins sein. Allein die in der Lösung befindlichen Moleküle der gelösten Substanz haben sich nicht gleichförmig abgesetzt, sondern zu geschlossenen Krystallindividuen vereinigt, und für diese ist es offenbar nicht wahrscheinlich, dass ihre Dicke kleiner als die Luftdicke und doch derselben proportional sein sollte. Ausserdem hafteten auch nach dem Auseinandernehmen der Platten Theilchen desselben Krystalles an beiden Platten, was auch dafür spricht, dass der Krystall den Zwischenraum ganz ausfüllte.

Nach dem allen können wir also mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit behaupten, dass die angenommenen Werthe von d , von k und i richtig sind, und die gefundenen Brechungsquotienten der Wirklichkeit in grober Annäherung entsprechen. Dieses Resultat liefert uns eine Grundlage, um zu prüfen, ob die optischen Eigenschaften der anderen Krystallarten die gleichen, und nur die Dicken verschieden sind. Nehmen wir zunächst die den Stammkrystallen an Form, Grösse und Häufigkeit des Vorkommens zunächst stehenden gelben Krystalle. Es lassen sich für dieselben genau die gleichen Messungen durchführen. Dabei ergibt sich bei gleicher Luftdicke die Phasendifferenz Δ des gewöhnlichen und ungewöhnlichen Strahles im gelben Krystall stets geringer als im orangefarbenen, z. B. für Natronlicht bei der Luftdicke $D = 0,00069$:

$$\begin{aligned}A &= 0,73 \text{ für den orangefarbenen,} \\A &= 0,47 \text{ für den gelben Krystall.}\end{aligned}$$

Nimmt man $(n_e - n_o) = 0,62$ für beide an, so ergibt sich $d = 0,00069 = D$ für den orangefarbenen, $d = 0,00045$ für den gelben Krystall. Nun gab es aber orangefarbene Krystalle in Luftdicken, die ganz bestimmt geringer als 0,00045 waren. Daraus geht also schon hervor, dass die Verschiedenheit der Erscheinungen, die man an gelben und orangefarbenen Krystallen wahrnimmt, nicht auf einem blossem Unterschied der Dicke beruhen kann, sondern auf wirkliche Qualitätsverschiedenheit sich gründen muss; denn die Annahme $k > 0$ für den Stammkrystall, durch die allein man eine grössere Dickendifferenz beider Krystalle herausrechnen könnte, widerspricht dem Obigen gemäss der Wahrscheinlichkeit. Brauchen also die gelben Krystalle nicht dünner zu sein als die Stammkrystalle, so könnte man vielmehr auf Grund ihrer sonstigen Aehnlichkeit mit jenen auch für sie die Annahme machen, dass sie die Luftsicht vollkommen ausfüllen, und danach die Brechungsquotienten annähernd berechnen in derselben Weise wie oben. So ergibt sich zunächst die Differenz $(n_e - n_o)$ für Natronlicht aus den Phasendifferenzen folgendermassen:

$D = d = 0,00075$	$A = 0,57$	$n_e - n_o = 0,44$
0,00068	0,47	0,41
0,00043	0,34	0,47
0,00033	0,32	0,57
0,00087	0,58	0,39
0,00075	0,48	0,38
0,00055	0,37	0,40
0,00043	0,29	0,40
0,00079	0,62	0,46
0,00020	0,13	0,38

Abgesehen von der vierten Beobachtung, die ganz aus der Reihe herausfällt, sind die Abweichungen der Werthe von $(n_e - n_o)$ voneinander nicht viel grösser als bei den orangefarbenen Krystallen; der Mittelwerth wäre 0,43. Im reflectirten Natronlichte entstehen für den aussergewöhnlichen Strahl dunkle Interferenzstreifen bei den Luftdicken ca. 0,00072, 0,00057, 0,00043; aus der Differenz der ersten und letzten Zahl würde $\lambda_e = 0,00029$ folgen; ebenso ist:

$$\frac{2 \cdot 0,00072}{5} = \frac{2 \cdot 0,00057}{4} = \frac{2 \cdot 0,00048}{3} = 0,00029.$$

Danach wäre $n_e = 2,0$, und folglich $n_o = 1,6$, also ungefähr ebenso gross wie bei den orangefarbenen Krystallen. Endlich wurden wieder diejenigen Strahlengattungen bestimmt, die an denselben drei Stellen, wie das Natronlicht, interferirten, und daraus die zugehörigen Werthe von n_o bestimmt, wie folgt:

i	λ	λ_e	n_e	i	λ	λ_e	n_e
1) $d = D = 0,00072$.				2) $D = d = 0,00057$.			
5	0,000 589	0,00029	2,0	4	0,000 589	0,00029	2,0
6	0,000 553	0,00024	2,3	5	0,000 544	0,00023	2,3
7	0,000 527	0,00021	2,5	6	0,000 519	0,00019	2,7
8	0,000 511	0,00018	2,8	7	0,000 506	0,00016	3,2
9	0,000 503	0,00016	3,1	3) $d = D = 0,00048$.			
				3	0,000 589	0,00029	2,0
				4	0,000 532	0,00021	2,5
				5	0,000 508	0,00017	3,0

Daraus ergibt sich folgende Reihe der Brechungsverhältnisse:

$$\begin{array}{ccccccc} \lambda = 0,00059 & 55 & 54 & 53 & 52 & 51 \\ n_e = 2,0 & 2,8 & 2,3 & 2,5 & 2,7 & 2,8-3,2. \end{array}$$

Endlich finden in diesen Zahlen auch die Interferenzen, die im durchgehenden Lichte zwischen gekreuzten Nicols auftreten, eine angenäherte Erklärung. Im ganzen war die Uebereinstimmung bei den gelben Krystallen nicht so gross und so zwanglos wie bei den orangefarbenen. Doch sind die gegebenen Zahlen immerhin als möglich zu betrachten.

Dasselbe und in derselben Weise lässt sich nun auch für die grünen und die farblosen Krystalle nachweisen. Doch lohnt hier eine ausführliche Berechnung nicht, weil die Resultate für diese vereinzelt und nur in kleineren Exemplaren vorkommenden Krystalle noch weit hypothetischer als für jene anderen beiden Krystalsorten sein würden. Nur soviel will ich bemerken, dass sowohl die hellgrünen als auch die ganz farblosen Krystalle noch immer einen deutlich wahrnehmbaren Phasenunterschied im Natronlichte zeigten, also noch immer eine ziemlich grosse Differenz der

Brechungsquotienten haben müssen, und ferner, dass aus den Interferenzen des ungewöhnlichen Strahles im reflectirten Lichte, auch bei ihnen auf ziemlich grosse Werthe von n_e und vor allem auf ein starkes Wachsen von n_e mit abnehmender Wellenlänge des einfallenden Lichtes geschlossen werden musste. So zeigte z. B. ein nahezu farbloser (schwach grünlicher) Krystall im reflectirten Spectrum eine breite dunkle Stelle im Roth, ebenso im Grün, und fünf deutliche Interferenzstreifen in engeren Zwischenräumen im Blau und Violett.

Die für die orangefarbenen und gelben Krystalle berechneten Werthe der Brechungsquotienten müssen zwar als hypothetisch mit Vorsicht aufgenommen werden; doch geht aus den angeführten Thatsachen jedenfalls das mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass die Brechungsverhältnisse für die aus derselben Lösung erhaltenen, in Absorption und Reflexion verschiedenen Krystalle auch wirklich als verschieden angenommen werden müssen. Als Erklärung dieser Verschiedenheit könnte man dreierlei anführen. Bekanntlich hängt der Werth von $(n_e - n_o)$ von den Winkeln ab, die der einfallende Strahl mit den Elasticitätsaxen bildet. Bei optisch einaxigen Krystallen (und als solche sind ja die unserigen annähernd zu betrachten) ist $(n_e - n_o)$ am grössten, wenn die Hauptaxe senkrecht zum einfallenden Strahle steht. Demgemäß könnte man vielleicht annehmen, dass die berechneten Verschiedenheiten nur auf einen Unterschied des Winkels zwischen Hauptaxe und einfallendem Strahl zurückzuführen wären, dass dieser Winkel für die Stammkrystalle = 90° , für die anderen Arten dagegen kleiner wäre. Erwiese sich diese Erklärung als unhaltbar, so bliebe nichts übrig, als eine verschiedene Molecularconstitution oder eine verschiedene chemische Zusammensetzung für die Krystalle anzunehmen. Zur Entscheidung über diesen Punkt boten die Versuche noch keinen festen Anhalt.

Möge diese genauere Darlegung der optischen Erscheinungen an Platincyanüren vor allem den Zweck erfüllen, darauf hinzuweisen, dass diese Krystalle, wegen der grossen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften für den gewöhnlichen

und den ungewöhnlichen Strahl, grosse Beachtung und ein eingehendes Studium verdienen. Sie gestatten, gewöhnliche und metallische Reflexion zu vergleichen und den Uebergang der einen in die andere zu verfolgen, sie zeigen alle möglichen Grade der Absorption, sie zeigen gewöhnliche und anomale Dispersion, kurz, es gibt wohl kaum Substanzen, die einem Gelegenheit geben, die in so engem Zusammenhange stehenden Fragen nach dem Wesen der Reflexion, Absorption und Dispersion so im engsten Zusammenhange zu studiren wie diese.

Uebrigens möchte der Kreis der dabei in Betracht kommenden Substanzen vielleicht noch zu erweitern sein, wie folgende vorläufige Beobachtung am Fuchsin beweist, die ich hier am Schlusse, vorbehaltlich einer weiteren Untersuchung dieses Falles, mittheilen will. Ich wollte die beschriebene Untersuchungsmethode auch auf solche Substanzen ausdehnen, die einen nicht geradlinig polarisierten Metallschiller besitzen, und brachte zu diesem Zweck einen Tropfen alkoholischer Fuchsinlösung zwischen die Glasplatten. Es bildeten sich im Weiss der ersten Ordnung einige kleine, nadelförmige Krystalle. Sie reflectirten einen hellblau-grünen Metallschiller, der aber nicht unpolarisiert, sondern wie der der Platincyanüre geradlinig polarisiert war, nur dass seine Polarisationsrichtung der Längsaxe der Krystalle parallel war. Dementsprechend zeigten die Krystalle im durchgehenden Lichte für diesen Strahl die tief violett-rothe Farbe, die auch die Lösung hatte, während sie für den senkrecht zur Längsaxe polarisierten Strahl vollkommen farblos waren. Beim Auseinandernehmen der Platten verschwand aber dieser Dichroismus, wie mir schien, infolge des Auskrystallisirens des letzten Restes von Flüssigkeit, der noch um die bereits gebildeten Krystalle herum vorhanden war.

Es sei mir schliesslich noch gestattet, Hrn. Geheimrath von Helmholtz für die Anregung zu dieser Arbeit und die gewährte Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen Dank auszusprechen.

VI. Ueber die thermo-, actino- und piëzoelectricischen Eigenschaften des Quarzes; von W. C. Röntgen.

(Aus dem 22. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde mitgetheilt vom Hrn. Verf.).

Der letzte in meiner zweiten Mittheilung über das optische Verhalten des Quarzes im electrischen Felde angegebene Versuch veranlasste mich, wie schon erwähnt¹⁾), die electrischen Eigenschaften des Quarzes, insbesondere die thermo- und actino-electrischen, einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Sehr bald kam ich bei dieser Untersuchung zu der Ansicht, dass es möglich ist, die in sehr verschiedener Weise, sei es durch Wärmeleitung, Strahlung oder Druckänderung, hervorgebrachte Electricitätsentwickelung auf eine gemeinsame Ursache und namentlich auf eine Aenderung der im Krystall in irgend einer Weise erzeugten Spannungen zurückzuführen; ich würde es demnach für unnöthig halten, die drei genannten Arten von Electricitäten als durch ihre Entstehungsweise voneinander verschieden zu unterscheiden, und würde vorschlagen, nur den einen Namen, Piëzoelectricität, beizubehalten, wenn durch eine fortgesetzte Untersuchung das Resultat gefunden werden sollte, dass die angedeutete Erklärungsweise in allen Fällen anwendbar und ausreichend ist.

Ich habe mit der Veröffentlichung meiner Ansicht und meiner Versuche gezögert, erstens weil letztere noch nicht vollständig abgeschlossen sind, und zweitens weil meine Theorie so durchaus abweichend ist von derjenigen, welche der auf diesem Gebiet erfahrenste und bewährteste Experimentator, Hr. Hankel, aufgestellt hat. Ich glaube aber jetzt nicht länger warten zu dürfen, und theile im Folgenden die wichtigsten meiner Versuche kurz mit.

Aus dem erwähnten electrooptischen Versuch glaube ich schliessen zu können, dass die Zunahme eines auf einen Quarzylinder oder eine Quarzkugel allseitig ausgeübten, gleichmässigen Oberflächendruckes eine solche Electricitätsentwickelung zur Folge haben muss, dass die Oberfläche

1) Röntgen, Wied. Ann. 18. p. 551. 1883.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XIX.

durch die drei Ebenen fehlender Piëzoelectricität in sechs electrische Felder getheilt wird, welche dieselbe Lage und dasselbe Zeichen haben, wie die nach der auf p. 540 meiner zweiten Abhandlung beschriebenen Methode durch einseitige Druckvermehrung erhaltenen. Wenn nun eine unelectrische, warme Kugel, die überall dieselbe Temperatur hat, in einen kälteren Raum gebracht wird, sodass sie sich gleichmässig abkühlen kann, so werden die äusseren, sich zuerst abkühlenden Schichten auf die inneren einen überall radial gerichteten Druck ausüben, der während der ersten Zeit rasch wächst; folglich muss während dieser Periode, welche wir die erste nennen wollen, auf der Kugel diejenige Electricitätsvertheilung vorhanden sein, welche einer Zunahme eines auf sie ausgeübten mechanischen Oberflächendruckes entspricht. Nach einiger Zeit, wenn die Abkühlung weiter fortgeschritten ist, wächst der Druck der äusseren Schichten nicht mehr, sondern fängt an abzunehmen; dann ändert sich aber auch das Zeichen der entwickelten Piëzoelectricitäten, und die aus der ersten Periode stammende Electricität wird nun mehr und mehr geschwächt. Die Kugel wird während dieser zweiten Periode immer weniger stark electrisch, und es kann vorkommen, besonders wenn während der ersten Periode ein Theil der erzeugten Electricitäten durch Leitung verschwunden ist, dass die fast vollständig erkaltete Kugel eine Electrisirung aufweist, welche die entgegengesetzte ist von der zu Anfang der Abkühlung gefundenen.

Diese Folgerungen habe ich mehrmals bestätigen können, indem ich die bei der Abkühlung einer frei aufgehängten Quarzkugel auftretenden Electricitäten untersuchte. Auch Hr. Hankel hat diesen soeben geschilderten Verlauf der Erscheinungen bei Quarzkristallen beobachtet¹⁾; derselbe nennt aber die zuerst auftretende Electricität Actinolectricität, die zuletzt zurückbleibende Thermoelectricität.

Durch möglichst gleichmässige Erwärmung einer Quarzkugel erhielt ich Erscheinungen, welche den obigen durchaus analog sind; nur haben die Electricitäten die entgegengesetzte

1) Hankel, Electrische Untersuchungen 15. Abhandl. p. 530.

setzten Zeichen von vorhin. Wenn man beachtet, dass die die Wärme zunächst aufnehmenden äusseren Schichten auf die inneren einen radial gerichteten Zug ausüben, und dass durch die Zunahme eines auf den Quarz ausgeübten Zuges dieselbe Piëzoelectricität erzeugt wird, wie durch Abnahme eines in gleicher Richtung wirkenden Druckes, so ist die Erklärung leicht zu finden.

Eine locale Abkühlung eines vorher erwärmtenden Krystalles durch einen gegen den Krystall gerichteten kalten Luftstrom hatte eine starke Electricitätsentwickelung an der abgekühlten Stelle zur Folge, wenn diese Stelle nicht gerade in einer Ebene fehlender Piëzoelectricität lag; die entstehende Electricitätsart war dieselbe, wie die, welche man an der selben Stelle durch Zunahme eines dort in der Richtung eines Durchmessers ausgeübten Druckes erhalten würde; eine locale Erwärmung durch einen warmen Luftstrom erzeugte dagegen die entgegengesetzte Electricität.¹⁾ Im ersten Fall findet eine rasche Zunahme des von den äusseren auf die inneren Schichten ausgeübten Druckes statt; im zweiten Fall, wo sich die äusseren Schichten von den inneren abzuheben suchen, wächst der entstehende Zug sehr rasch; ich halte deshalb die beobachtete Electricität einfach für Piëzoelectricität. Die von Hrn. Friedel wahrgenommene Electricität²⁾, welche durch Auflegen einer erwärmten Metallkugel auf einen Quarzkrystall erhalten wurde, ist nicht nur dem Zeichen, sondern auch der Entstehung nach identisch mit der durch einen warmen Luftstrom erzeugten; dieselbe ist folglich Piëzoelectricität. Hr. Friedel bezeichnet dieselbe als Thermo-, Hr. Hankel als Actinolectricität.

Die nun folgenden Versuche scheinen mir besonders geeignet zu sein, um meine Theorie zu unterstützen.

Auf eine senkrecht zur Hauptaxe geschliffene, homogene Quarzplatte wurde ein Stanniolring, dessen innerer Durchmesser 2 cm und äusserer Durchmesser 4 cm beträgt, ge-

1) Die Luft wurde durch ein zur Erde abgeleitetns Löthrohr, dessen enge Mündung nahe an die Oberfläche des Krystalles gebracht war, gegen den Krystall getrieben.

2) Friedel, Bull. de la société minéralogique de France 2. p. 31. 1879.

klebt; der Ring wurde dann an sechs radial und in der Richtung der Axen fehlender Piëzoelectricität gelegenen Stellen durchschnitten, sodass sechs voneinander isolirte Ringstücke entstanden. Das erste, dritte und fünfte Stück ward durch Drähte mit dem einen Halbring eines Kirchhoff-Thomson'schen Electrometers, das zweite, vierte und sechste Stück, sowie der zweite Halbring des Electrometers mit der Erde verbunden. Erwärmte ich dann den centralen, stanniolfreien Theil der anfänglich Zimmertemperatur besitzenden Platte durch Aufsetzen eines warmen Messingcylinderchens, oder durch Bestrahlen mit einer Flamme oder einem erwärmten Metallblech, oder durch einen warmen Luftstrom, oder auf irgend eine andere Art, so wurden die Ringstücke in der Weise electricisch, dass jedes Ringstück diejenige Electricität erhielt, welche das demselben zunächst liegende Nebenaxenende erhalten haben würde, wenn eine Zunahme eines in der Richtung der entsprechenden Nebenaxe wirkenden Druckes stattgefunden hätte. Eine in irgend einer Weise erzeugte Abkühlung des centralen Theiles brachte dagegen immer die entgegengesetzten Electricitäten hervor. Wurde nun bei einem folgenden Versuch nicht der centrale, sondern der den Stanniolring umgebende Theil der Platte durch aufgesetzte Ringe, durch Strahlung u. s. w. erwärmt, resp. abgekühlt, so zeigte das Electrometer im Falle einer Erwärmung das Vorhandensein von derselben Electricität an, welche bei Abkühlung der Mitte vorhin gefunden war, und umgekehrt im Falle einer Abkühlung fand sich dieselbe Electricität, die durch Erwärmung der Mitte erzeugt wurde.

Diese Resultate sind nicht befremdend, wenn man von der Ansicht ausgeht, dass Spannungsänderungen im Krystall die Ursache der Electricitätsentwickelung sind. Im ersten und vierten Fall nämlich erzeugt die centrale Erwärmung, resp. die periphere Abkühlung Spannungen in der Platte, welche gleichartig sind mit den durch einen auf den Rand ausgeübten, gleichmässig vertheilten Druck hervorgebrachten; im zweiten und dritten Fall aber bewirkt die centrale Abkühlung, resp. die periphere Erwärmung einen Spannungszustand, welcher analog ist mit dem durch einen auf den

Rand ausgeübten, gleichmässig vertheilten Zug hergestellten Zustand. In allen Fällen findet nun während der ersten Zeit nach dem Anfang der Erwärmung, resp. der Abkühlung ein rasches Wachsen der erzeugten Spannungen statt, folglich muss in den beiden soeben zuerst genannten Fällen diejenige Electricitätsvertheilung vorhanden sein, welche einer Zunahme des auf den Plattenrand ausgeübten Druckes entspricht; in den beiden zuletzt genannten Fällen diejenige Vertheilung, welche einer Druckabnahme entspricht.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass die Art der entstehenden Electricität nicht bedingt wird durch die Art und Weise, wie eine locale Erwärmung, resp. Abkühlung erzeugt wird, sondern wesentlich abhängt von der Lage der Stelle im Krystall, wo diese Temperaturveränderungen vorgenommen werden.

Aus dem Resultat, dass die Erwärmung der peripheren Theile und die der centralen Theile einer Platte sich in ihrer electrischen Wirkung entgegengesetzt verhalten, möchte ich noch einen Schluss ziehen, den ich zwar nicht experimentell geprüft habe, der mir aber ziemlich sicher zu sein scheint. Gesetzt es wäre möglich, eine Platte so gleichmässig zu erwärmen, dass in derselben keine merklichen Temperaturdifferenzen und Spannungen vorkämen, so glaube ich, dass durch diese Erwärmung keine oder nur relativ wenig Electricität erzeugt werden würde, trotzdem die Theilchen der Platte mitunter beträchtliche Verschiebungen erleiden. Beachtet man nun, dass schon sehr geringe Verschiebungen der Theilchen sehr beträchtliche Electricitätsmengen hervorbringen, sobald diese Verschiebungen von Spannungsänderungen im Krystall begleitet sind (wie dies z. B. bei ungleichmässiger Erwärmung einer Platte der Fall ist), so erscheint die Annahme wohl gerechtfertigt, dass die Aenderung der Temperatur und der gegenseitigen Lage der Theilchen für sich keine Electricität erzeugt, dass dagegen die wesentliche Ursache der Electricitätsentwicklung in Spannungsänderungen zu suchen ist.

Im Vorstehenden habe ich einen ersten Versuch gemacht, um die durch Temperaturänderungen im Quarz entwickelte

Electricität durch im Krystall erzeugte Spannungen zu erklären. Ich weiss sehr wohl, dass die in den einzelnen Fällen gegebene Erklärung hier und da noch etwas lückenhaft ist, und dass namentlich weitere Untersuchungen nöthig sind, um den genauen Zusammenhang zwischen Spannungsänderungen und Electricitätsentwickelung festzustellen.

Giessen, 20. März 1883.

VII. Ueber Electricitätsentwickelung bei der Verdampfung und über die electrische Neutralität des von ruhigen electrisirten Flüssigkeitsflächen aufsteigenden Dampfes;
von Lucien J. Blake.

(Hierzu Taf. VII Fig. 85.)

Von den verschiedenen Theorien über die Ursache der atmosphärischen Electricität haben besonders zwei von Zeit zu Zeit ihre Vertheidiger gefunden. Der ersten Theorie liegt die Hypothese zu Grunde, dass durch einfache Verdampfung einer Flüssigkeit Electricität erzeugt würde. Sie wurde zuerst von Volta¹⁾ aufgestellt und hat nachher in Pouillet²⁾, Tait und Wanklyn³⁾ Anhänger gewonnen, während Saussure⁴⁾, Configliachi⁵⁾, Erman⁶⁾, Reich⁷⁾, Gaugain⁸⁾ und Riess⁹⁾ sie zu widerlegen gesucht haben.

Die zweite Theorie beruht hauptsächlich auf der Hypothese, dass eine Convection der Electricität, die sich auf der Oberfläche einer verdampfenden Flüssigkeit befindet,

1) Volta, Phil. Trans. 15. p. 274. 1782.

2) Pouillet, Ann. de chim. et de phys. 35. p. 401. 1827 und 36. p. 5. 1827.

3) Tait u. Wanklyn, Phil. Mag. (4) 23. p. 494. 1862. Nature 23. p. 330.

4) Saussure, Voyages dans des Alpes. 2. p. 227 u. 249. 1786.

5) Configliachi, Gilb. Ann. 43. p. 370. 1818.

6) Erman, Abh. d. Berl. Akad. 19. p. 25. 1818.

7) Reich, Abh. bei Begründung d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. p. 199. 1846.

8) Gaugain, Compt. rend. 88. p. 1012. 1854.

9) Riess, Reibungselectricität. 2. p. 407 u. 491. 1853.

vorkommt. Diese Theorie ist von Franklin¹⁾, E. Becquerel²⁾ und De la Rive³⁾ angegeben worden. Die Hypothese selbst ist auch experimentell von Buff⁴⁾ geprüft worden. Der Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist ausschliesslich die Beschreibung einer Experimentaluntersuchung der beiden obenerwähnten Hypothesen mit Hülfe eines im Folgenden beschriebenen Electrometers. Mit den sehr verwickelten Phänomenen der atmosphärischen Electricität selbst hat also diese Arbeit unmittelbar nichts zu thun, und es ist deshalb eine ausführliche Darlegung der hierauf bezüglichen Theorien nicht nöthig.

I. Ueber Electricitätsentwicklung bei der Verdampfung.

a) Die Untersuchung der ersten Hypothese, nämlich, ob durch den blosen Uebergang einer Flüssigkeit in Dampf Electricität erzeugt werde, geschah folgendermassen. Die bewegliche Platte *A* eines Kohlrausch'schen Condensators stand in Verbindung mit einem nach einem Entwurf von Hrn. Geheimrath v. Helmholtz construirten Quadrantenelektrometer, dessen Quadrantenpaar durch zwei Zamboni'sche Säulen geladen wird. Die an einem dünnen silbernen Draht aufgehängte Aluminiumplatte desselben hat die Form zweier rechtwinkliger Kreissectoren, die an den Spitzen miteinander verbunden sind. Die Entfernung der horizontalen Deckplatten der Quadranten, zwischen denen die Aluminiumplatte schwebt, ist, um das Instrument empfindlicher zu machen, kleiner als an früheren Instrumenten gleicher Art. Der Spiegel schwebt unterhalb der Quadranten. Das obere Ende des Drahtes ist in einem Torsionskopf befestigt und dient zur Verbindung der Electricitätsquelle mit der Aluminiumplatte. Das metallene Gestell des Instruments, welches die

1) Franklin, Vgl. Duprez. Mém. cour. de l'Acad. de Belg. **16**. 1843.

2) Becquerel, Traité de l'Electricité. **4**. p. 116. 1836. Compt. rend. **42**, p. 661. 1856.

3) De la Rive, Traité de l'Electricité. **3**. p. 190. 1858.

4) Buff, Lieb. Ann. **89**. p. 203. 1854. Vgl. Fortschr. der Phys. **10**. p. 436. 1854.

Zamboni'schen Säulen trägt, war zur Erde abgeleitet. Ein Daniell'sches Element ($\text{Cu} - \text{CuSO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{Zn}$), von welchem ein Pol in Verbindung mit dem Electrometer stand, der andere zur Erde abgeleitet war, gab, wenn die Entfernung der Scala vom Spiegel ungefähr 3 m betrug, einen Ausschlag von 67 bis $71\frac{1}{2}$ mm. Nach sechs Monaten, ohne dass inzwischen die Ladung der Quadranten (durch die Zamboni'schen Säulen) in irgend einer Weise gestört worden, war der Ausschlag unter gleichen Umständen $64\frac{1}{2}$ bis 72 mm.

Condensator und Electrometer sowohl wie alle hier-nach erwähnten Apparate befanden sich in Metallkästen, die mit der Erde in leitender Verbindung standen. Alle Zuleitungsdrähte waren in ebenso abgeleiteten Messingröhren isolirt, um sie vor Influenz äusserer Electricität zu schützen. Die messingene Axe, welche an dem einen Ende die Collectorplatte *B* des Condensators trug, wurde an dem anderen Ende verlängert und etwa 25 cm von *B* ringförmig gebogen. In diesem Ringe ruhte eine Porcellanschale, welche in einem Sandbade eine kleinere zweite Porcellanschale enthielt. Bei dieser Einrichtung kam in den folgenden Versuchen in Be-treff der Isolirung nur die Stütze der Platte *B* in Betracht. Die Isolirung dieser Stütze, von welcher offenbar der grösste Theil der Zuverlässigkeit des Versuches abhängt, wurde vor und nach jedem Versuche gemessen. Wenn *B* durch vier Daniell geladen wurde und dadurch die Nadel des Electrometers, die in Verbindung mit der $1\frac{1}{2}$ mm von *B* entfernten Platte *A* stand, durch Influenz eine Ablenkung von 140 Scalentheilen zeigte, schwankte der Verlust an Electricität auf *B* während zehn Minuten zwischen $6\frac{1}{2}$ und 11 Scalentheilen, d. h. zwischen $4\frac{1}{2}$ und 7%.

Ausserdem ist noch eine eigene electrische Wirkung der isolirenden Stütze der Collectorplatte *B* zu bemerken. Infolge derselben ladet sich *B*, wenn es anfangs unelectrisch und isolirt, sehr langsam gegen das Stanniol, auf welchem der Condensator ruht. Wenn *B* am Abend zuerst zur Erde abgeleitet und dann isolirt wurde, so war am nächsten Morgen immer eine bedeutende Ladung vorhanden, welche einen Ausschlag von 10 bis 17 Scalentheilen erzeugte, und

zwar unter gleichen Umständen immer in demselben Sinne. Während 15 Minuten lud sich *B* auf ein Potential, welches + 5,5 bis + 2 Scalentheilen entsprach. Diese immer vorhandene Wirkung muss man offenbar in den folgenden Versuchen beachten. Nachdem die eigene Wirkung des Condensators auf diese Weise bestimmt war, wurde die innere Schale mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und das Sandbad bis auf 100° C. erwärmt, worauf die gebrauchte Flamme ausgelöscht wurde.¹⁾ Ein in eine enge Glasröhre eingeschmolzener Platindraht tauchte mit einem Ende in die Flüssigkeit, während das andere Ende mit der Platte *B* leitend verbunden war. Auf diese Weise wurde verhindert, dass der aufsteigende Dampf in Berührung mit dem Drahte kam. Die Condensatorplatte *A* war $\frac{1}{2}$ mm von *B* entfernt und zugleich mit der Aluminiumplatte des Electrometers zur Erde abgeleitet. Nach 10 oder 15 Minuten, während welcher Zeit die Verdampfung reichlich vor sich ging, wurde *A* isolirt und von *B* entfernt. Eine etwaige Ablenkung der Aluminiumplatte bestimmte dann den electrischen Zustand von *A* und damit auch den von *B*. Der Unterschied des electrischen Zustandes am Anfang und am Ende eines Versuches konnte auf diese Weise bestimmt werden. Es wurde zuerst immer mit kalter und dann unter sonst denselben Umständen mit verdampfender Flüssigkeit, wie oben beschrieben, der Versuch gemacht, um von den eventuellen Einwirkungen, welche von der Natur der benutzten Apparate herrührten, gänzlich unabhängig zu sein. Die folgenden Tabellen enthalten die entsprechenden Ausschläge in Scalentheilen bei der angegebenen Entfernung von 3 m, wobei 45 Scalentheile eine Ladung von 1 Daniell auf *B* anzeigen. Die einer Ladung von 1 Daniell entsprechende Ablenkung ist hier geringer als in der obenerwähnten Versuchsreihe,

1) Eine Untersuchung, welche ich gegenwärtig noch nicht beendigt habe, lässt es ziemlich sicher erscheinen, dass durch jede Flamme Electricität erregt wird. Es war daher erforderlich, die Flamme vor Beginn der weiteren Ablesung auszulöschen, was aber infolge des Sandbades die Verdampfung nicht unterbrach.

weil hier die Ladung von *A* nicht direct, sondern durch die influenzirende Wirkung von *B* geschieht.

Ia. Seewasser. (Ostsee).

Zimmertemperatur.

	Am Anfang	Nach 5 Minuten	Nach 10 Minuten	Nach 15 Minuten
1. Versuch	0 Scalenth.	-0,5 Seth.	-1,0 Seth.	-1,5 Seth.
2. "	0 "	—	-1,5 "	—
3. "	0 "	—	-0,5 "	—
4. "	0 "	-0,5 "	-0,5 "	-0,5 "
5. "	0 "	-0,5 "	-1,0 "	-1,25 "
6. "	0 "	-1,0 "	-1,0 "	-2,0 "
7. "	0 "	-0,5 "	-1,0 "	—
8. "	0 "	-1,0 "	-1,5 "	—
9. "	0 "	-1,0 "	-1,25 "	-1,75 "
Mittelwerth	0 Scalenth.	-0,71 Seth.	-1,02 Seth.	-1,40 Seth.

Ib. Seewasser. (Ostsee).

100° C.

	Am Anfang	Nach 5 Minuten	Nach 10 Minuten	Nach 15 Minuten
1. Versuch	0 Scalenth.	0 Seth.	0 Seth.	-0,5 Seth.
2. "	0 "	-0,5 "	—	-0,5 "
3. "	0 "	0 "	0 "	-0,25 "
4. "	0 "	0 "	0 "	-0,5 "
5. "	0 "	0 "	-1,0 "	-1,0 "
6. "	0 "	-0,5 "	-1,0 "	-1,5 "
7. "	0 "	0 "	0 "	0 "
8. "	0 "	-0,5 "	0 "	—
9. "	0 "	0 "	-1,0 "	-1,0 "
Mittelwerth	0 Scalenth.	-0,16 Seth.	-0,37 Seth.	-0,66 Seth.

IIa. Kupfersulfatlösung.

Zimmertemperatur.

	Am Anfang	Nach 5 Min.	Nach 10 Min.
1. Versuch	0 Scalenth.	-1,5 Seth.	-2,0 Seth.
2. "	0 "	-2,0 "	-2,0 "
3. "	0 "	-1,0 "	-1,0 "
4. "	0 "	0 "	-0,5 "
5. "	0 "	-1,5 "	-0,5 "
Mittelwerth	0 Scalenth.	-1,2 Seth.	-1,2 Seth.

IIb. Kupfersulfatlösung.

100° C.

	Am Anfang	Nach 5 Min.	Nach 10 Min.
1. Versuch	0 Scalenth.	-0,5 Seth.	-1,0 Seth.
2. "	0 "	-1,25 "	-2,5 "
3. "	0 "	-	-3,0 "
4. "	0 "	-1,0 "	-2,0 "
5. "	0 "	-1,0 "	-3,0 "
Mittelwerth	0 Scalenth.	-0,94 Seth.	-2,3 Seth.

III. Gesättigte Lösung von Chlornatrium.

	Am Anfang	Nach 5 Min.	Nach 10 Min.
a) Zimmertemperatur	0 Scalenth.	-1,0 Seth.	-1,5 Seth.
b) 100° C.	0 "	-1,5 "	-1,5 "

Man bemerkt, dass fast alle Ablenkungen kleiner sind als diejenigen, welche die erwähnte eigene Wirkung von *B* erzeugt. Die wenigen Ausnahmen, bei welchen eine Ueberschreitung dieser Grenze stattfindet, sind so geringfügig, dass wir sie wohl nicht weiter zu beachten brauchen.

Der Unterschied der mittleren Werthe bei einer 15 Minuten dauernden Wirkung auf *B* zwischen kaltem und heissem Seewasser beträgt -0,74 Scalenth. Nach den oben gemachten Angaben entspricht dieses einer negativen Ladung auf *B* von 0,016 Daniell. Diese Zahl ist im Verhältniss zur verdampften Seewassermenge so klein, dass man weder berechtigt ist, sie als Basis einer mathematischen Berechnung für die Wolkenelectricität¹⁾ zu benutzen, noch als genügenden Grund für die Behauptung anzusehen, dass einfacher Uebergang der Flüssigkeit in Gaszustand Electricität erzeugt.

b. Eine andere Untersuchungsmethode, bei welcher die Isolirung gar nicht in Betracht kommt, war folgende. Eine kreisförmige Messingplatte *C* von 125 mm Durchmesser wurde horizontal an einem dicken Draht befestigt und direct (ohne Condensator) mit der Aluminiumplatte des Electrometers leitend verbunden. Die Aluminiumplatte und die

1) Eine solche Berechnung ist hypothetisch ausgeführt von Freeman, Phil. Mag. 18. p. 398. June 1882.

Platte *C* konnten nun entweder zusammen isolirt oder zur Erde abgeleitet werden. Dicht unter die Platte *C* wurde die die Flüssigkeit enthaltende Schale, welche in dem Sandbade stand, gebracht und die Flüssigkeit zur Erde abgeleitet. Bei Erwärmung des Sandbades und nachheriger Auslöschung der erwärmenden Flamme condensirte sich der aus der Flüssigkeit aufsteigende Dampf sehr reichlich auf der Platte *C*. Zunächst wurde der Nullpunkt der abgeleiteten Electrometerplatte bestimmt und diese dann, und damit auch die Verdichtungsplatte *C*, isolirt, worauf der etwa sich zeigende Ausschlag beobachtet wurde. Nachher wurde die Aluminiumplatte des Electrometers zur Erde abgeleitet und der Nullpunkt nochmals bestimmt. Eine Aenderung des Nullpunktes der Aluminiumplatte (welche immer bei Temperaturänderung des Zimmers eintritt) wurde dadurch bemerkt.

70 Scalenthieile = 1 Daniell.

Seewasser. Zimmertemperatur.

	Nullpunkt der abgeleiteten Aluminiumplatte vor dem Versuche	Nach 5 Minuten dauernder Isolirung	Nullpunkt der abgeleiteten Aluminiumplatte nach dem Versuche	Aenderung des Nullpunktes während des Versuches	Ladung der Nadel des Electrometers in 5 Minuten
1. Versuch	690	689,0	690	0,0 Seth.	+ 1,0 Seth.
2. "	571	569,5	570	+ 1,0 "	+ 0,5 "
Seewasser. 100° C.					
1. Versuch	689	691	690,0	- 1,0 Seth.	- 1,0 Seth.
2. "	568	567	567,5	+ 0,5 "	+ 0,5 "

Der Unterschied der Wirkung von kaltem und heissem Seewasser ist sehr klein, und, was wichtiger ist, nicht immer in demselben Sinne. Man darf daher hier ebenso wenig wie bei der zuerst beschriebenen Methode behaupten, eine Entstehung von Electricität bei reiner Verdampfung nachgewiesen zu haben.

II. Ueber die electrische Neutralität des von ruhigen electrisirten Flüssigkeitsflächen aufsteigenden Dampfes.¹⁾

Die zweite jetzt zu prüfende Hypothese sagt aus, dass eine Convection der Electricität durch den Dampf, der sich

1) Vgl. L. J. Blake, Sitzungsber. der Berl. Akad. 1882. p. 635.

von der Oberfläche einer electrisirten Flüssigkeit erhebt, stattfindet. Eine experimentelle Prüfung der Richtigkeit dieser Hypothese wurde in den nachstehend beschriebenen Methoden ausgeführt.

a. Die bewegliche Platte *A* des Kohlrausch'schen Condensators blieb in Verbindung mit der Aluminiumplatte des Electrometers. Auf der unbeweglichen Collectorplatte *B* wurde durch Condensation warmer Wasserdämpfe eine Wasserschicht gebildet. Ist *B* erwärmt und in Verbindung mit dem einen Pole einer galvanischen Batterie, deren zweiter Pol zur Erde abgeleitet ist, und wird dann die kalte Platte *A* bis auf eine Entfernung von etwa 1 mm genähert, so condensiren sich die von dem benachbarten *B* aufsteigenden Dämpfe ziemlich reichlich auf *A*. Dabei findet aber durchaus kein Uebergang von Electricität statt, trotzdem sich hierbei die Dämpfe von einer Wasseroberfläche entwickeln, welche eine der im Condensator angesammelten beiden electrischen Schichten enthält. Es wurde mit schwachen Potentialunterschieden von 1 Daniell zwischen den Condensatorplatten angefangen und stufenweise bis 404 Daniell gesteigert, ohne dass der Erfolg sich änderte. Es ist hierbei nöthig, anfangs die Platte *A* zur Erde abzuleiten, bis sie der Platte *B* gegenübersteht, um das Electrometer vor zu grossen Ablenkungen zu schützen, alsdann isolirt man *A*. Die durch den Dampf etwa zugeführte Electricität müsste dann im Electrometer wirksam werden.

Ausserdem geht keine Convection der Electricität vor sich, weder wenn *B* die Temperatur des Zimmers besitzt und *A* eine niedrigere, noch wenn beide Platten eine höhere Temperatur haben, also Verdampfung ohne Verdichtung stattfindet. Wenn der aufsteigende Dampf die Electricität der Wasseroberfläche mitnähme, so würde in allen diesen Fällen eine Ansammlung von Electricität auf *A* beobachtet worden sein.

b. Um Verdampfungen von verschiedenen Lösungen zu erzeugen, war folgende Anordnung getroffen, die in Fig. 85 schematisch dargestellt ist. Eine in einem zur Erde abgeleiteten Kasten befindliche horizontale Messingplatte *C* von

125 mm Durchmesser war in leitender Verbindung mit der Platte *B* des Condensators. Die den Leitungsdräht zwischen *B* und *C* isolirenden Siegellackstücke, welche gleichzeitig dazu dienten, die Platte *C* in der geeigneten Lage festzuhalten, waren so weit von letzterer entfernt (nämlich ganz ausserhalb des Kastens), dass der aufsteigende Dampf keinen Einfluss auf die Isolirung ausüben konnte. Eine isolirte mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte Porzellanschale war in der Art drehbar an einer verticalen Axe befestigt, dass sie entweder dicht unter die Platte *C* gebracht oder ganz aus dem Kasten entfernt werden konnte. Die Versuche wurden in drei verschiedenen Arten gemacht. 1) Flüssigkeit sowohl wie Verdichtungsplatte *C* hatten die Temperatur des Zimmers, d. h. es fand weder Verdichtung noch stärkere Verdampfung statt. 2) Flüssigkeit 100° C., Platte *C* kalt, d. h. starke Verdampfung mit Verdichtung. 3) Flüssigkeit und Platte *C* bei gleicher, die Zimmerwärme übersteigender Temperatur, d. h. starke Verdampfung ohne Verdichtung. Die erwärmende Flamme blieb immer ausserhalb des Kastens.¹⁾ Es ist hierbei nöthig, die Oberfläche der Flüssigkeit vollkommen frei von Staubtheilchen zu machen und Luftströmungen in dem Kasten während des Versuches soviel wie irgend möglich zu verhindern. Außerdem dürfen von den stark verdampfenden Flüssigkeiten keine Tröpfchen aufspritzen.

Zunächst wurde die betreffende Flüssigkeit auf ein bestimmtes Potential electrisirt und unter die Verdichtungsplatte *C* gebracht. Es war *B* und damit auch *C* anfänglich isolirt, während *A* zur Erde abgeleitet und $\frac{1}{2}$ mm von *B* entfernt war. Nach drei Minuten wurde die Flüssigkeit von *C* entfernt. Bei einer Uebertragung der Electricität aus der Oberfläche der Flüssigkeit auf *C* würde *A* dieselbe auf *B* binden und sich selbst mit der entgegengesetzten Electricität laden. Nachdem man *A* isolirt und entfernt hätte, würde dann eine Ablenkung der in Verbindung mit *A* stehenden Aluminiumplatte des Electrometers das Vorhandensein ge-

1) Siehe Anmerk. p. 521.

bundener Electricität auf *A* und demnach auch auf *B* und *C* anzeigen. Die Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit wurde mit einer Batterie, die bis zu 480 Zink-Wasser-Kupfer-Elemente (= 404 Daniell) enthielt, electrisirt. Die beobachteten Ablenkungen sind in nachstehender Tabelle angegeben.

	Flüssigkeit Zimmertemp.	Flüssigkeit Platte <i>C</i>	Flüssigkeit Platte <i>C</i>
	100° C.	100° C.	100° C.
Destillirtes Wasser	Ladung: +480 Elemente. +4 Scalenth.	+2 Scalenth.	—
Kochsalz- lösung	Ladung: +480 Elemente. +4 Scalenth.	+5 Scalenth.	—
13% Chlor- natrium	—	+2,5 "	—
Alkohol, absolut	Ladung: +480 Elemente. 0 Scalenth.	+1 Scalenth.	—
Schwefel- säure, concentriert	Ladung: -480 Elemente. 0 Scalenth.	-4 Scalenth.	—
Seewasser (Ostsee)	Ladung: +480 Elemente. +2,5 Scalenth. — Ladung: -480 Elemente. -4 Scalenth. -7 " -6 "	+7,5 Scalenth. +5 " -2 Scalenth. -4 " -6 "	— — -5 Scalenth. -5 " -4 "

Bei einer Convection der Electricität müsste, wie erwähnt, offenbar auf *A* die entgegengesetzte Art Electricität gewesen sein wie auf der Oberfläche der electrisirten Flüssigkeit. Nun zeigt aber die Tabelle dies nicht, sondern in jedem Falle gerade das Gegentheil. Auf *A* war immer dieselbe — also auf *B* und *C* die entgegengesetzte — Art Electricität als diejenige, mit der die electrisirte Flüssigkeit geladen war. Um dieses zu erklären, beachte man Folgendes. *B* und *C* sind während des Versuches einer starken Influenz ausgesetzt. Eine der beiden auf *B* und *C* inducirten Electricitäten wurde von der Flüssigkeitsfläche gebunden; die andere war aber frei und verbreitete sich über *B*. Wäre

die Isolirung von *B* und *C* nicht vollkommen, so entstünde dann ein Verlust an der freien inducirten Electricität. Nachdem die Flüssigkeit von *C* entfernt wäre, würde auf *B* und *C* eine Menge Electricität übrig bleiben, die gleich gross — aber entgegengesetzt — derjenigen ist, welche infolge der mangelhaften Isolirung während des Versuches verloren ging. Diese Electricität würde dann auf *A* eine Influenz ausüben, und es würde sich demnach an dem Electrometer dieselbe Art Electricität zeigen, welche auf der electrisirten Flüssigkeit war. Die Richtigkeit dieser Erklärung der in voriger Tabelle auf *A* angezeigten Ladung wurde durch Folgendes bestätigt. Vor den meisten Versuchen wurden directe Messungen über die Isolirungsfähigkeit von *B* und *C* gemacht. Dieselben wurden entweder direct oder durch Influenz vermittelst 480 Zink-Wasser-Kupfer-Elementen geladen und der Verlust während drei Minuten (Dauer der oben erwähnten Versuche) gemessen. Derselbe betrug

bei positiver Ladung	bei negativer Ladung.
7 Seth. von 380 Seth. also 0,018 %	8,5 Seth. von 408 Seth. also 0,020 %
4,5 „ „ 259 „ „ 0,017 „	3,5 „ „ 252 „ „ 0,013 „
2,5 „ „ 258 „ „ 0,009 „	

Die Influenz auf *B* und *C* wurde hier so nahe wie möglich gleich derjenigen gemacht, die in den oben erwähnten Versuchen vorkam. Die nahe Uebereinstimmung dieser Verluste mit den früher angegebenen Ausschlägen berechtigt nun zu der Behauptung, dass die Electricität auf *A* in den ersten Versuchen ihre Ursache nicht in einer Uebertragung der auf der Oberfläche der Flüssigkeit befindlichen Electricität, sondern in dem während des Versuches infolge mangelhafter Isolirung entstehenden electricischen Verlust auf *B* und *C* hat.

c. Die geringe Veränderlichkeit der Potentialdifferenz zwischen den beiden Polen der Zink-Wasser-Kupfer-Batterie ermöglichte eine noch empfindlichere Untersuchungsmethode, bei welcher die Isolirung gar nicht in Betracht kommt. Die Verdichtungsplatte *C* wurde (ohne den Condensator zu brauchen) direct mit der Aluminiumplatte des Electrometers leitend verbunden und mit letzterer zur Erde abgeleitet. Erst nach-

dem die Schale unter C gebracht war, wurde die Aluminiumplatte und damit auch C isolirt. Auf C konnte dann nur diejenige Electricität sein, die von der benachbarten electrisirten Oberfläche der Flüssigkeit gebunden war. Eine Ablenkung der Aluminiumplatte in der Zeit, während welcher die Flüssigkeit unter C war, würde also eine Convection der Electricität aus der Oberfläche der Flüssigkeit oder auch etwaige Aenderungen des Potentials der electrisirten Flüssigkeitsfläche zeigen. Die folgende Tabelle gibt die Ausschläge an, welche beobachtet wurden, nachdem das hier benutzte Seewasser drei Minuten lang unter der Platte C sich befunden hatte. Ebenso wie früher entsprechen 70 Scalenthälfte einer Ladung von einem Daniell.

Posit. Ladung. 480 Elemente		Negat. Ladung. 480 Elemente	
Seewasser bei Zimmertemp.	Seewasser bei 100° C.	Seewasser bei Zimmertemp.	Seewasser bei 100° C.
+ 6 Scalenth.	+ 12 Scalenth.	+ 2 Scalenth.	- 9 Scalenth.
+ 16 ,	+ 25 ,	- 15 ,	- 5 ,
-	-	- 9 ,	0 ,

Diese Zahlen sprechen offenbar gegen Convection, bei welcher wenigstens keine Widersprüche in dem Vorzeichen der Ausschläge vorkommen könnten. Falls Convection stattfände, würde bei stark verdampfender Flüssigkeit sich ein grösserer Ausschlag zeigen als bei kalter. Hier fand aber in zwei Fällen das Gegentheil statt. Wenn man bedenkt, dass der aufsteigende Dampf in grossen Tropfen sich auf C condensirte, und dass zwischen C und der sehr nahen Flüssigkeit eine starke Anziehung existirt haben muss, so verliert der geringe Unterschied zwischen der Wirkung von kaltem und heissem Seewasser seine Bedeutung als Beweis für Convection der Electricität durch den Dampf.

Es ist wahrscheinlich, dass die Staubtheilchen, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit liegen oder in der umgebenden Luft schweben, Schuld an der übertragenen Electricität auf C sind. Wurde die Flüssigkeitsoberfläche absichtlich mit Staubtheilchen bestreut, so vergrösserte sich die Ladung

des Electrometers, während sie abnahm, wenn die Oberfläche sorgfältig gereinigt war. An einer anderen Stelle werden wir die Wirkung der Staubtheilchen noch deutlicher sehen.

In Bezug auf die schon erwähnten Versuche Buff's sei Folgendes citirt.¹⁾ „Ein Glaskolben, der die Flüssigkeit enthielt, welche verdampft werden sollte, stand auf einem Metallgewebe über der Flamme einer Spirituslampe. In die Flüssigkeit des Kolbens tauchte ein Platindraht, welcher an dem einen Pol einer galvanischen Kette befestigt war. Der andere Pol war abgeleitet. Nahe über der Ausmündung des Kolbens befand sich ein Platinstreif, so gerichtet, dass er der Einwirkung der austretenden Dämpfe unmittelbar ausgesetzt war. Derselbe konnte je nach der Anordnung des Versuches mit der oberen Condensatorplatte verbunden, oder auch zur Erde abgeleitet werden. Die untere Platte war auf einem sehr empfindlichen Säulenelectroskope befestigt. Sowie das Wasser zu sieden begann oder auch nur dem Sieden nahe kam, und die untere Condensatorplatte abgeleitet wurde, sammelte sich in der oberen Electricität von derselben Art, wie die des Poles, der mit dem Wasser in leitender Verbindung stand. Ein einziges Bunsen'sches Paar reichte hin, um die Goldblättchen des Bennett'schen Electrometers merklich auseinander zu treiben. Die Ladung nahm zu verhältnissmässig mit der Anzahl verbundener Paare. Der Condensator blieb jedesmal eine Minute geschlossen. Wenn sich die Flüssigkeit in lebhaftem Kochen befand, bedurfte es nicht dieser Zeit, um die Ladung zu vervollständigen.“

Gegen diese Art der Versuchsanordnung, welche in den Hauptzügen mit der oben beschriebenen übereinstimmt, lässt sich das Bedenken erheben, dass die Uebertragung der Electricität nicht durch den Dampf, sondern durch die beim Sieden aufspritzen Wassertropfen geschehen ist. Fernerhin habe ich bei der Wiederholung dieser Versuche gefunden, dass jedesmal, wenn eine Flamme die Porcellanschale berührte, eine sehr heftige Ablenkung der Aluminiumplatte des Elec-

1) Buff, Lieb. Ann. 89. p. 203. 1854.

trometers stattfand, welche nur durch eine Uebertragung der Electricität vermittelst der von der Flamme aufsteigenden heissen Gase zu erklären ist, da die Ablenkung schon bei einer geringen Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit geschah, sodass von einer Verdampfung keine Rede sein konnte.

d) Durch eine Modification der auf p. 526 beschriebenen Apparate wird der Beweis für die Richtigkeit der von uns bisher erlangten Resultate in einer so unangreifbaren Weise geführt, wie es überhaupt nur denkbar ist. An Stelle der Verdichtungsplatte *C* wurde eine Messingkugel von 20 mm Durchmesser angebracht, während sonst die Anordnung des Versuches gar nicht geändert war. Die Kugel befand sich so dicht als möglich über der ruhigen electrisirten Oberfläche der Flüssigkeit, ohne dass ein Funke zwischen den beiden übersprang; sodass also die Entfernung zwischen Kugel und Flüssigkeitsoberfläche die Schlagweite nur sehr wenig übertraf. Die Flüssigkeit wurde electrisirt vermittelst einer Töpler'schen Electrisirmschine, welche durch einen Wassermotor ziemlich regelmässig getrieben wurde, sodass das Potential der Flüssigkeitsoberfläche sehr constant blieb. Die Schlagweite betrug in verschiedenen Versuchen 3 mm bis 8 mm. Die Kugel und die mit ihr in Verbindung stehende Platte *B* des Condensators war anfänglich isolirt, und das Vorhandensein etwa übertragener Electricität wurde mit der auf p. 526 beschriebenen Methode nachgewiesen. Es ist nöthig, dass die Kugel sehr gut polirt, und die Flüssigkeit sorgfältig gereinigt ist, damit Staubtheilchen vermieden werden, deren Einfluss die in folgender Tabelle angegebenen Ablenkungen zeigen, welche sich auf Versuche mit Seewasser beziehen.

45 Scalentheile = 1 Daniell.

Positive Ladung.

Flüssigkeit bei Zimmertemp.	Flüssigkeit bei 100° C.	Electrisirte Messingplatte, an Stelle der Flüssig- keit unter die Kugel gebracht
--------------------------------	----------------------------	--

Ohne beson- dere Vorsicht gegen Staub- theilchen	1. Versuch -36,25 Seth. 2. " -37 " 3. " +20,25 " 4. " +25,75 "	-14 Seth. +30,5 Seth. -91,75 " +21 " -43,75 " - " +16,25 " +38,5 "
Mit Vorsicht		

Negative Ladung.

		Flüssigkeit bei Zimmertemp.	Flüssigkeit bei 100° C.	Electrissirte Messingplatte, an Stelle der Flüssig- keit unter die Kugel gebracht
Ohne beson- dere Vorsicht gegen Staub- theilchen	1. Versuch	+ 40,5 Sch.	+ 98,75 Sch.	+ 3,75 Sch.
	2. "	+ 25,5 "	+ 26,5 "	+ 81,25 "
Mit Vorsicht	3. "	- 10 "	- 6 "	+ 12
	4. "	+ 8,5 "	- 4,5 "	+ 25,25 "
	5. "	- 25,25 "	- 15 "	-
	6. "	- 19,5 "	- 8,5 "	- 16,75 "

Der Verlust an Electricität auf *B* und damit auf der Kugel entsprach während drei Minuten, wie durch directe Versuche gefunden wurde, 39 bis 44 Scalentheilen. Zwischen der Wirkung von kaltem und stark verdampfendem Seewasser ist in den mit Vorsicht gegen Staubtheilchen gemachten Versuchen ein Unterschied von nur 4 bis 13 Scalentheilen [0,088 bis 0,288 Daniell]. Die Art der Electricität war auf der Kugel die entgegengesetzte wie auf der Oberfläche des Seewassers. Bei etwaiger Convection müsste gewiss das Gegentheil eingetreten sein, und man hätte bei dem hohen Potentiale des Seewassers eine starke Uebertragung der Electricität zu erwarten.

e) Um mit verdampfendem Quecksilber zu experimentiren, wurden folgende Aenderungen in der Anordnung des Apparates getroffen. Als Verdichtungsplatte *C* diente eine kreisförmige Platinplatte von 12 cm Durchmesser, welche direct mittelst Platindrähten nach Belieben entweder in Verbindung mit der Aluminiumplatte des Electrometers oder mit der Condensatorplatte *B* gesetzt werden konnte. Die in dem Sandbade stehende Porcellanschale war durch eine eiserne Schale ersetzt, welche das zu verdampfende Quecksilber enthielt. Platin oder Eisen sind hier nöthig, weil alle Metalle, die sich mit Quecksilber amalgamiren, eigenthümliche electriche Wirkungen zeigten, deren Ursachen aufzufinden mir bis jetzt noch nicht gelungen ist. Erst bei 200° C. condensirte sich der Quecksilberdampf merkbar auf der Platinplatte *C* und sehr reichlich von 200° an bis zu

380° C. Man muss bei diesen Versuchen darauf achten, dass die Oberfläche des Quecksilbers von Oxyd vollkommen frei ist.

Zunächst wurden die Versuche nach der auf p. 528 und 529 angegebenen Methode gemacht, d.h. die Platinplatte *C* stand in direkter Verbindung mit der Aluminiumplatte des Electrometers und wurde gleichzeitig mit derselben erst isolirt, nachdem das Quecksilber unter *C* gebracht war. Innerhalb zweier Minuten, während welcher Zeit das von 480 Elementen positiv electrisirte Quecksilber unter *C* stand, zeigte die isolirte Aluminiumplatte des Electrometers folgende Ablenkungen.

70 Scalentheile = 1 Daniell.

	Quecksilber bei Zimmertemp.	Quecksilber bei 380° C.
1. Versuch	+ 8 Scalenth.	+ 14 Scalenth.
2. „ „	+ 10 „	+ 15 „
3. „ „	+ 6 „	+ 5 „
4. „ „	+ 4 „	+ 5 „

Ferner wurde das Quecksilber mit der Töpler'schen Electrisirmschine auf ein hohes Potential geladen und die Beobachtungen nach der auf p. 526 beschriebenen Methode vorgenommen, d. h. die Platte *C* stand in Verbindung mit der Condensatorplatte *B* des Kohlrausch'schen Condensators und war mit derselben isolirt, ehe das Quecksilber unter *C* gebracht wurde. Die Platte *A* war $\frac{1}{2}$ mm von *B* entfernt und während des zweien Minuten dauernden Versuches zur Erde abgeleitet. Nachdem das Quecksilber unter *C* weggenommen war, wurde erst *A* isolirt und dann von *B* entfernt. Bei dieser Methode kommt offenbar die Isolirungsfähigkeit von *B* und *C* in Betracht.

	Quecksilber bei der Temp. des Zimmers	Quecksilber bei 380° C.
Positiv geladen	{ - 2 Scalenth. - 4 „	+ 3,75 Scalenth. —
Negativ geladen	{ - 4 „ - 2 „ 0 „	+ 5,0 „ — + 3,0 „

In beiden Methoden schlug sich bei der raschen Verdampfung das Quecksilber in Tropfen auf der Platinplatte *C* nieder. Da ein Molectül Quecksilber, der neueren Ansicht nach, nur ein Atom Quecksilber enthält, ist das Resultat dieses Versuches der wichtigste Beweis gegen die untersuchte und bis jetzt geglaubte Hypothese und berechtigt, übereinstimmend mit den an anderen Flüssigkeiten erlangten Resultaten, zu der gerade entgegengesetzten Behauptung:

der aus ruhigen electrisirten Flüssigkeitsoberflächen aufsteigende Dampf ist electrisch neutral.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, meinem verehrten Lehrer, Hrn. Geheimrath v. Helmholtz, den wärmsten und aufrichtigsten Dank zu sagen für die mir bei der Ausführung der beschriebenen Versuche jederzeit bewiesene Freundlichkeit.

Berlin, Physik. Inst., März 1883.

VIII. *Die Geschichte der Luftpumpe im 17. Jahrhundert; von E. Gerland.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 18—17.)

Die Hauptmomente der Geschichte der Luftpumpe sind von mir bereits in dem 1878 erschienenen Bericht über den historischen Theil der internationalen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London besprochen worden; im 2. Bd. dieser Annalen habe ich alsdann die Untersuchungen über den genannten Apparat fortgeführt und namentlich zu zeigen versucht, dass nicht Papin, sondern Huygens die Erfindung des Tellers der Luftpumpe gehört. Weitere Untersuchungen¹⁾ über den erstgenannten Forscher ergaben sodann das Resultat, dass die wichtigsten Verbesserungen, welche die Luftpumpe im 17. Jahrhundert erfuhr, von ihm herrühren,

1) Leibnizens und Huygens Briefwechsel mit Papin, nebst der Biographie Papin's. Berlin 1881.

wovon in den diesen Gegenstand behandelnden Büchern freilich nichts zu finden ist. Es sei gestattet, die erlangten Resultate hier noch einmal im Zusammenhange vorzuführen und dabei einige gegen sie erhobene Einwände zu beseitigen.

Dass und auf welche Art Otto v. Guericke die Luftpumpe erfunden hat, hat er uns selbst auf das ausführlichste mitgetheilt. Ueber das Jahr aber, in welchem er seine Erfindung machte, schweigt er vollständig, und wir wissen darüber nur, dass sie ihm vor 1653 gelungen sein muss, weiler auf dem in diesem Jahre eröffneten Reichstage zu Regensburg öffentlich Versuche mit dem neuen Apparate anstellte. In der Literatur figurirt freilich mit einer gewissen Hartnäckigkeit stets das Jahr 1650 als das der Erfindung der Luftpumpe. Denn, argumentirt man, da nach Muncke's Angabe Guericke im Jahre 1651 dem Magistrat der Stadt Cöln eine Luftpumpe zum Geschenke gemacht habe, so müsse dieser Apparat 1650 oder doch um 1650 erfunden worden sein. Dem Historiographen Magdeburgs, F. W. Hoffmann¹⁾, entgeht zwar nicht das Leichtfertige dieses Schlusses, und er meint deshalb, dass man damit den spätesten Termin der Erfindung habe bezeichnen wollen. Aber auch dazu ist man nur berechtigt, wenn das Muncke'sche Citat richtig ist, und das ist es keineswegs, auch nicht in der Abänderung, in der es Hoffmann und Dies geben. Muncke citirt nämlich als Belegstelle seiner Notiz Hindenburg's Magazin Hft. X. p. 120, Hoffmann und Dies²⁾ dagegen berufen sich zu demselben Zwecke auf Hindenburg's Archiv der reinen und angewandten Mathematik, Hft. X. p. 132; in keiner der von Hindenburg herausgegebenen Zeitschriften findet sich aber auch nur die geringste Bemerkung über Guericke, und ebenso sucht man in den zwei Abhandlungen Hindenburg's aus dem Jahre 1787: *Antliae novae hydraulico-pneumaticae mechanismus et descriptio* und *de Antlia Baaderiana* jene Notiz vergebens, obwohl man hoffen durfte, ihr dort noch

1) F. W. Hoffmann, Otto von Guericke, ein Lebensbild, herausg. von J. V. Opel. Magdeburg 1874.

2) Fr. Dies, Otto von Guericke und sein Verdienst. Magdeburg 1862. p. 41.

am ersten zu begegnen. Es ist mir bisher noch nicht gelungen, aufzudecken, wie Muncke zu jener Notiz und dem fehlerhaften Citate gekommen ist, aber es schien mir nothwendig, hier so ausführlich darauf einzugehen, um zu zeigen, welcher Art die Begründung ist, auf der allgemein angenommene Data in der Geschichte der Physik ruhen.¹⁾ Auch Zerener nimmt die Erzählung Muncke's als richtig an, wenn er auch 1650 als Jahr der Erfindung der Luftpumpe verwirft. Er will diesen Zeitpunkt vor 1646 gesetzt wissen, weil Guericke in der Zeit vom 17. Juli 1646 bis Ende März 1651 von Magdeburg abwesend gewesen sei.²⁾ Das ist jedoch durchaus nicht der Fall, vielmehr weilte Guericke innerhalb dieses Zeitraumes von Ende August 1647 bis Mitte März 1649 und von Ende Mai bis Mitte Juli des letztgenannten Jahres in seiner Vaterstadt.³⁾ Auch umschlossen ihn die Mauern derselben von Ende März 1651 bis Mitte August 1652, zu welcher Zeit er sich auf die Reise nach Prag und Regensburg begab, und so können wir also hinsichtlich des Zeitpunktes der Erfindung der Luftpumpe mit Sicherheit nur feststellen, dass derselbe vor die Mitte des August 1652 gesetzt werden muss.

Guericke hat nun zwei Luftpumpen construirt, die ältere, Fig. 13, mit deren Hülfe er jene Versuche in Regensburg anstellte, und eine zweite bequemere, welche Fig. 14 zeigt. Die schematischen Durchschnittszeichnungen werden eine genauere Beschreibung um so mehr überflüssig erscheinen lassen, als die Apparate ja bekannt genug sind. Eine Luftpumpe der ersten Construction ist meines Wissens nicht erhalten, die zweite Construction dagegen existirt noch in zwei Exemplaren, für welche der Anspruch der Echtheit erhoben wird, das eine auf der Bibliothek in Berlin, das andere in der Sammlung des Carolinums in Braunschweig. Beide

1) So auch bei Poggendorff, *Gesch. d. Physik*, Leipzig 1879. p. 423.

2) Otto von Guericke's *Experimenta nova (ut vocantur) Magdeburgica*. Im Auftrage des Commissaries des deutschen Reiches für die Electricitytsausstellung in Paris 1881, neu edirt und mit einem historischen Nachweis versehen von Dr. H. Zerener, Leipzig 1881. p. 6.

3) Vgl. Hoffmann, l. c. p. 73, 77, 122.

waren auf der internationalen Ausstellung wissenschaftlicher Apparate in London, und ich habe bereits in dem mehr erwähnten Berichte über dieselbe actenmässig bewiesen, dass das Berliner Exemplar schon 1715 sich auf der dortigen Bibliothek befand. Die Actenstücke, welche man in Braunschweig über das dortige Exemplar besitzt, gehen dagegen nur bis 1814¹⁾, ich habe es bis zum 17. Juni 1811 verfolgen können, nämlich bis zu dem Tage, an welchem die naturwissenschaftlichen Sammlungen des bekannten Hofraths Beireis verkauft werden sollten, welchen die Luftpumpe angehörte. Gerade um dieses Ursprunges willen schien mir die Braunschweiger Luftpumpe, die zudem viel neuer aussieht, wie die Berliner, eines Beweises ihrer Aechtheit dringend zu bedürfen, und dies um so mehr, als die Beireis'sche Sammlung eine ganze Reihe Guericke'sche Apparate aufwies. Zerener²⁾ gibt nun an, dass ein Theil der Guericke'schen Apparate, welche 1759 in den Besitz von Guericke's Urenkel, des Regierungsrathes von Biedersee gekommen sei, nach dessen Tode 1791 von Beireis käuflich erworben worden wäre, und die Vergleichung des von Biedersee hinterlassenen Verzeichnisses³⁾ der ihm aus seines Urgrossvaters Nachlass zugefallenen Apparate mit dem Beireis'schen Auctionscatalog ist allerdings geeignet, die Richtigkeit der Zerener'schen Notiz wahrscheinlich zu machen. Fast alle die im Catalog angeführten Apparate finden sich in jenem Verzeichniss wieder, und wenn einige Angaben des ersten, wie Papini Capselkunst als eine Erfindung Guericke's, allerdings Bedenken erregen, so werden solche Ungenauigkeiten wohl auf das geringe Sachverständniss dessen, der die Aufstellung des Catalogs zu besorgen hatte, geschoben werden dürfen. Bedenklicher scheint mir der Zustand, in welchem bei der 1811 beabsichtigten Auction die meisten der betreffenden Gegenstände sich befanden. So sagt der

1) Deutscher Katalog der Ausstellung wissenschaftlicher Apparate, London 1876, zusammengestellt von Biedermann, London 1877. p. 59.

2) l. c. p. 8.

3) In Beytrag zur Geschichte des Herzogthums Magdeburg (handschr.) 12. Folio Nr. 104 der Stadtbibliothek zu Magdeburg.

Catalog insbesondere von den beiden darin aufgeführten Luftpumpen, dass an ihnen einiges fehle und schadhaft sei. Dies ist also ausgebessert und zugefügt, und es macht den Eindruck, als seien gerade die wichtigsten Theile, nämlich Stiefel mit Zubehör und Kolben erneuert; im Gegensatze hierzu scheint das Berliner Exemplar sich noch in dem Zustand zu befinden, in dem es Guericke aus der Hand gegeben hat.

Das Zugeständniss, dass die Braunschweiger Luftpumpe wirklich von Guericke herrühre, stösst übrigens noch auf andere Schwierigkeiten, welche durch das eben Gesagte keineswegs gehoben werden. Das Biedersee'sche Verzeichniss führt unter 1) an „die zwei ersten Luftpumpen“, während der Catalog der Beireis'schen Sammlung auf p. 18 unter c und d zwei Luftpumpen nennt, welche in den novis experimentis etc. Tab. VI in Kupfer gestochen sind. Das ist aber die zweite Construction, und hierin widersprechen sich somit beide Verzeichnisse. Indessen sind die wenigen uns von Biedersee aufbewahrten Notizen hinreichend, um zu zeigen, wie wenig er von seines Urgrossvaters Erfindungen verstand, und wie wenig er über das hinaus, was derselbe hatte drucken lassen, von ihm wusste. Wenn man somit diesen Widerspruch als unwichtig ansehen will, so bleibt die andere Schwierigkeit, auf welche ich in dem Bericht u. s. w. auch bereits aufmerksam gemacht habe, noch gänzlich ungelöst, nämlich wie es kam, dass Beireis Muncke bei dessen Besuche eine Guericke'sche Luftpumpe erster Construction zeigen konnte, die doch in dem Auctionscatalog nicht aufgeführt ist. Wollte man erwidern, dass der Irrthum, worauf ja auch Biedersee's Bezeichnung der Apparate hinweise, wohl in dem Catalog zu suchen sei, dann gäbe man wieder die Echtheit der Braunschweiger Apparate Preis. Jedenfalls hat Hoffmann ganz Recht, wenn er annimmt, dass Muncke Zweifel an der Echtheit des ihm von Guericke vorgezeigten Apparates gehegt habe, und man würde Zerener sehr zu Danke verpflichtet sein, wenn er, anstatt die Zweifel Hoffmann's kurzer Hand als ungerechtfertigt zu bezeichnen und zu behandeln, lieber die Ursache derselben wegge-

räumt und seine eigenen Behauptungen durch die nöthigen Beweise gestützt hätte.

Die Construction der ersten Guericke'schen Luftpumpe lernte Boyle aus dem Buche von Schott kennen, welcher die Guericke'schen Versuche zuerst veröffentlichte. Bereits mit ähnlichen Ideen beschäftigt, zögerte er nun nicht länger mehr mit der Ausführung und construirte 1660 mit Hülfe Hooke's den Apparat Fig. 15. Er kommt nahe genug mit der zweiten Guericke'schen Construction überein, vor welcher er jedoch die Anwendung des Zahnrades, der Zahnstange und den gläsernen Recipienten mit abhebbarem Deckel voraus hat.

1661 war Huygens nach London gekommen und durch Boyle in ihm grosses Interesse für Versuche mit der Luftpumpe erweckt worden. Er liess sich noch in demselben Jahre eine Luftpumpe verfertigen, dieselbe, welche ich bereits früher im Band 2 dieser Annalen beschrieben habe, und an welche zum ersten mal der Teller angebracht ist.¹⁾

Ebenso hatte ich für Huygens die Erfindung der Barometerprobe in Anspruch genommen. Bei einer Besprechung seiner Arbeit im Album der Natur erklärte sich aber Harting gegen diese meine Ansicht, da der von Huygens abgebildete Apparat zu anderen Versuchen gedient habe. Dies hatte ich indessen durchaus nicht übersehen. Die einzigen Versuche mit der Luftpumpe, welche Huygens im Journal des Savants vom 25. Juli 1672 selbst veröffentlichte, waren diejenigen, die er machte, um die überraschende Eigenschaft ausgekochten oder vollständig von Luft befreiten Wassers, an dem Rohre der Barometerprobe haften zu bleiben, auch wenn es der Druck der Luft im Recipienten nicht mehr im Gleichgewicht hielt, mitzutheilen. Die Beschreibung der Luftpumpe selbst und der anderen Versuche mit derselben überliess er dagegen Papin, und die von dem letzterem zu diesem Zweck verfasste Schrift, die bei ihrer grossen Selten-

1) Dass diese Luftpumpe von Samuel Musschenbroek verfertigt sei und als Vorbild gedient habe für die später 1675 von demselben geschickten Künstler verfertigte, ist eine unbegründete Vermuthung Harting's. Meine Ansicht darüber siehe Wied. Ann. 2. p. 670. 1877.

heit Harting schwerlich hat einsehen können, beweist unmittelbar, dass beide Forscher den von Huygens bereits veröffentlichten Versuch benutzten als „*Moyen d'éprouver la bonté des Machines*“, wie ihn die Ueberschrift des ihm gewidmeten Chap. II der 1674 erschienenen *Nouvelles Experiences du Vuide*, bezeichnet. Dabei war jenes Anhaften selbstverständlich ein grosses Hinderniss, und es blieb Papin nichts übrig „*qu'à frapper contre la machine pour faire tomber cette eau, et alors elle s'arreste à peu près à la hauteur où l'air la peut soutenir.*“ Auch darin hat Harting Recht, dass die Form, die Huygens bei seinen Versuchen dem Apparate gab, seinem Zwecke als Barometerprobe nicht besonders entsprach, und in der That wandte Papin anstatt des umgekehrten Kolbens auch vielfach Röhren an, welche er oft füllte „*de mercure au lieu d'eau.*“

Diese Barometerprobe unterschied sich auch von dem manometrischen Apparat, den Boyle anwendete, um die elastische Kraft der Luft zu finden, obwohl beide äusserlich ganz gleich aussehen, dadurch, dass Boyle stets eine Luftblase in die oben geschlossene Röhre brachte, während Huygens und Papin solche sorgfältigst entfernten. Darüber könnte man also nur noch zweifelhaft sein, ob Huygens allein, oder ob er in Gemeinschaft mit Papin die Erfindung gemacht habe. Hierüber zu entscheiden, ist nicht möglich, und somit wird man wohl das Richtige treffen, wenn man beiden Forschern die Erfindung zuspricht.

Die weiteren an der Luftpumpe angebrachten Verbesserungen, welche wir hier noch zu erwähnen haben, gehören sämmtlich Papin.¹⁾ Zunächst construirte er eine neue Luftpumpe, die er 1674 in dem Werke *Experiences du vuide etc.* mittheilte, und die Fig. 16 darstellt. Die Pumpe zeigt, um die Möglichkeit eines unten offenen Stiefels mit der Dichtung des Kolbens durch darauf gebrachtes Wasser zu erhalten, eine ziemlich complicirte Kolbeneinrichtung, sodann aber den doppelt durchbohrten Hahn, ein gewöhnlich gebohrter Hahn, welcher eine seiner Längsaxe parallel verlaufende

1) Vgl. Leibnizens und Huygen's Briefwechsel etc. p. 10 ff.

Rille trägt. Verbindet derselbe in der einen Stellung unter Abschluss aller äusseren Luft den Stiefel mit dem Recipienten, so hat man ihn nur um 90° zu drehen, um bei Abschluss des Recipienten den Stiefel mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen. Da Senguert den nach ihm benannten Hahn, der in seiner Wirkungsweise mit dem von Papin angegebenen übereinkommt, erst 1679 angegeben hat, so gehört Papin die Priorität der Erfindung desselben.

Kurz darauf, um 1676, construierte Papin eine neue Luftpumpe, eine zweistufige Ventilluftpumpe, Fig. 17. Die erste Anwendung von zwei Cylindern wurde bisher immer Hooke, die der Ventile Sturm zugeschrieben. Dass Papin vor Hooke die Priorität gebührt, steht fest, ob sie ihm vor Sturm zugestanden werden muss, glaube ich dagegen nicht. Zwar hat er schon 1674 vielfach Ventile aus Lammsleder angewendet, aber wenn er sie auch bereits 1676 an der Luftpumpe anbrachte, so ist dies doch erst 1681 durch Boyle veröffentlicht; wenn er also auch selbstständig zu seiner Erfindung kam, so kam ihm doch Sturm in der Veröffentlichung zuvor. Dass trotzdem Papin's Erfindung höher zu stellen ist, wie die Sturm's, beweist der spätere Entwurf einer Ventilluftpumpe, den er 1687 in seinen *Augmenta quaedam et experimta nova circa Antliam pneumaticam* mittheilte, und bei welchem er eine Steuerung des Ventils, wenn auch aus freier Hand, angeordnet hatte.

Demnach verdanken wir Guericke die Erfindung der Luftpumpe in der bekannten Form, Boyle den Recipienten mit durchsichtigen Wänden und abhebbarem Deckel, Huygens den Luftpumpenteller, Huygens und Papin die Barometerprobe (Manometer für niedrige Drucke), Papin den doppelt durchbohrten Hahn, die Anwendung zweier Stiefel und von Ventilen, letztere aber ebenfalls Sturm.

Kassel, im März 1883.

**IX. Ueber einige Kunstgriffe bei der Behandlung
der Holtz'schen Influenzmaschine und über eine
zu dieser Maschine gehörige Trockenlampe;
von Karl Antolik.**

Um die Holtz'sche Influenzmaschine mit Sicherheit benutzen zu können und die Polwechsel zu vermeiden, müssen sowohl die Scheiben als auch die Metallspitzen und die drehbare Scheibe möglichst nahe aneinander stehen. Der Hülfs-conductor soll bei regnerischem Wetter etwas nach links, bei trockenem aber wieder zurückgedreht werden, doch nur soweit, dass er den Rand der Papierbelegung nicht verlässt. Namentlich muss, während man mit der Maschine arbeitet, die Temperatur der ruhenden Scheibe wenigstens 10° C. höher bleiben, als die der sie umgebenden Luft.

Das Anheizen der Maschine von unten oder die Bestrahlung derselben durch einen warmen Ofen oder die Sonnenstrahlen ist unzweckmässig, die Wirksamkeit nimmt schnell ab, oder die Maschine leidet dauernd, indem durch schnelle Temperaturwechsel, ebenso wie auch durch Nässe, namentlich der Schellack rissig wird.

Ist der Schellack rissig geworden, so bringt man die Scheibe in ein warmes, trockenes Zimmer, oder in die Nähe eines geheizten Ofens und wischt sie dort mit einem in absoluten Alkohol getauchten Schwamm einmal möglichst schnell ab. Nach einer halben Stunde ist die Scheibe vollkommen trocken. Genügt dies nicht, so lässt man die Scheibe 3—4 Tage unter Wasser liegen, um den Schellack abzulösen. Nachher wird die Scheibe geputzt, gut erwärmt und von neuem mit, in reinstem Alkohol aufgelösten, weissen Schellack, dem einige Tropfen venetianischen Terpentsins beigemischt sind, angestrichen. Haben die Kautschukbestandtheile ihre schwarze Farbe bereits verloren, so müssen sie wiederholt mit reinem Petroleum angestrichen und rein abgewischt werden, wobei sowohl die Isolation, als auch die Schwärze des Kautschuk zurückkehrt. Selbst den Holzbestandtheilen dient es zum Vortheil mit Petroleum abgewischt zu werden.

Die drehbare Scheibe darf keinen Schellacküberzug haben, da derselbe die Bildung der, unter den Metallspitzen entstehenden, hygroskopischen und die Electricität leitenden bläulichen Ringe begünstigt. Dieselben entstehen zwar auch auf reinen Glasscheiben, jedoch können sie nach schwacher Erwärmung derselben mit etwas Talg sehr leicht abgerieben werden. Die so gereinigte Maschine wirkt ausgezeichnet.

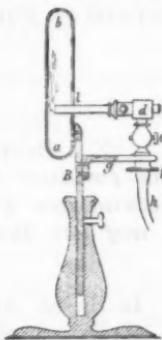
Versagt die Maschine, wie etwa im Sommer, so kann

man die folgende von mir entworfene und von Hrn. Ed. Borchardt in Hannover construirte Trockenlampe anwenden. Ein kreisförmiges auf der Vorderseite rauh gemachtes und berusstes Kupfergefäß *ab* von 18 cm Durchmesser ist auf der Hinterfläche von einem grösseren Loche *l* durchbohrt, in welches der Bunsen'sche Brenner *d* eingesetzt wird.

Um die Oeffnung *l* befinden sich mehrere kleinere Löcher, die den in der Trockenlampe circulirenden Luftstrom, oder eigentlich die Flamme reguliren.

Der Bunsen'sche Brenner wird an dem Halter *g* mittelst der Schraube *f* befestigt. Eventuell kann man auch eine kleine Weingeistlampe in das Kupfergefäß einhängen. Nachdem die Trockenlampe in einigen Secunden heiss geworden ist, stellt man sie hinter der Influenzmaschine in einer Entfernung von etwa 30 cm so auf, dass der Mittelpunkt der berussten Fläche mit der Basis der einen Cartonspitze zusammenfällt.

Ist etwa nach einer Minute die eine Papierbelegung und ihre Umgebung genügend erwärmt, so wird die andere durch die Trockenlampe erwärmt. Wir können sie dort auch endgültig stehen lassen, obwohl es sehr vortheilhaft ist, wenn wir sie, namentlich bei ungünstigem Wetter, öfter umstellen. (Der Bequemlichkeit halber gebrauche ich bei sehr ungünstiger Witterung zwei Trockenlampen). Nach etwa zwei Minuten können wir die Maschine in Wirkung setzen, indem wir mit einem Pelzstreifen diejenige Papierbelegung einmal leicht anschlagen, welcher jetzt die Trockenlampe gegenüber steht. Selbstverständlich dreht sich inzwischen schon die vordere Scheibe. Die Maschine fängt sogleich an zu wirken und versagt, ohne die Pole zu wechseln, den Dienst bei keiner Witterung, — ja selbst in einem nassen Keller nicht, — so lange die Trockenlampe ihre Wärmestrahlen auf sie wirft.¹⁾ Wenn die Maschine zu wirken anfängt, kann die Flamme der Trockenlampe um die Hälfte verkleinert werden. — Soll die Polarität der Maschine wechseln, so dreht man am einfachsten die hintere Scheibe um 180° nach links. Um schnell zu sehen, auf welcher Seite die posi-



1) Die Kosten einer grösseren und sehr correct gearbeiteten Trockenlampe betragen bei Hrn. Ed. Borchardt 20 Mark.

tive Electricität erscheint, schaltet man zweckmässig die Verstärkungsflaschen auf einen Augenblick aus und rückt die zwei Kugelectroden auf 1—2 cm aneinander. Der positive Endpunkt des Funkens ist dann immer heller, als der negative.

*|X. Berichtigung zu der Abhandlung:
Das Product innerer Reibung und galvanischer
Leitung der Flüssigkeiten ist constant in Bezug
auf die Temperatur; von L. Grossmann.*

In diesen Annalen N. F. Bd. 18, p. 119—135 suchte ich, aus Experimentalarbeiten von Grotian, F. Kohlrausch und Beetz den Beweis für genanntes Gesetz zu führen. Wegen mangelnder Beobachtungsdaten (Schwingungsdauer) fand p. 128—129 eine Umformung der Temperaturcoefficienten der Fluidität statt. Leider wurde hierbei übersehen, dass durch diese Manipulation die Coefficienten eine Form annahmen, welche durch algebraische weitere Umformung von den Reibungsconstanten unabhängig und mit den Temperaturcoefficienten für die galvanische Leitung identisch wurde. Diese Uebereinstimmung der so ungleich aussehenden Coefficienten entging mir leider trotz häufiger Bedenken wegen der so grossen Uebereinstimmung der numerischen Resultate.

Somit ist der Beweis also nicht geliefert worden, und er lässt sich demnach aus jenen Arbeiten überhaupt nicht liefern, da die fehlende Bestimmung der Schwingungsdauern auch nicht auf andere Weise umgangen werden kann.

Hrn. Prof. O. E. Meyer fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet, dass er mich auf genannten Fehler aufmerksam gemacht und so in die Lage versetzt hat, denselben hiermit berichtigten zu können.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XIX.

I. *Electrische Untersuchungen;*
von G. Quincke.

(Hierzu Taf. VIII Fig. 1—5.)

VI. *Electrische Druckkräfte bei festen Körpern.*

§ 39. Die folgenden Untersuchungen bilden die Fortsetzung einer Reihe von Arbeiten, die ich vor drei Jahren unter dem Titel „über electrische Ausdehnung“ in diesen Annalen¹⁾ veröffentlicht habe.

In jener früheren Mittheilung habe ich die Bedingungen festzustellen gesucht, unter welchen aus verschiedenen isolirenden Substanzen gebildete Leydener Flaschen beim Electrisiren der Belegungen ihre Dimensionen ändern.

Ich habe dabei unter verschiedenen möglichen Ursachen dieser ziemlich complicirten Erscheinungen auch die älteste von Alexander Volta herrührende Erklärung derselben besprochen, wonach eine electrische Compression, hervorgebracht von einer Anziehung entgegengesetzt electrischer Theilchen, die Volumenzunahme des Hohlraumes der Leydener Flasche herbeiführen soll. Dabei wurde auf die Schwierigkeiten hingewiesen, die dieser Erklärung entgegenstehen, sobald man nicht blos einzelne Erscheinungen, sondern alle durch den Versuch festgestellte Thatsachen in Betracht zieht.

Wenn ich aber bei dieser Gelegenheit die Volta'sche Erklärung durch electrische Druckkräfte auch für unvereinbar hielt mit der Grösse der von mir bei Kugelcondensatoren verschiedenen Durchmessers beobachteten Volumenänderung, oder damit, dass ich für Condensatoren aus langen Flintglasröhren, die beim Electrisiren der Belegungen auf-

1) Quincke, Wied. Ann. 10. p. 161—202; p. 374—414; p. 513—553. 1880.

tretende Vermehrung der Volumeneinheit des Hohlraumes dreimal grösser als die gleichzeitige Vermehrung der Längeneinheit gefunden hatte, so war dies ein Irrthum, auf den ich bald nach dem Erscheinen meiner Mittheilung durch die Herren v. Helmholtz und Kirchhoff aufmerksam gemacht wurde, und auf welchen später die Herren W. C. Röntgen¹⁾, L. Boltzmann²⁾, D. J. Korteweg und V. A. Julius³⁾ ausführlich hingewiesen haben.

In der That liegt kein Grund vor, für die verschiedenen Richtungen senkrecht zum Cylinderradius verschiedene Ausdehnung anzunehmen, wenn man nicht der Krümmung der Oberfläche einen Einfluss zuschreiben will. Sobald die Ausdehnung parallel und senkrecht zur Cylinderaxe dieselbe ist, muss auch die Volumendilatation das Dreifache der Längendilatation betragen.

Ob die Grösse der Volumenänderung mit der Voltaischen Erklärung durch electrische Compression in Einklang steht, lässt sich nur durch eingehende Messungen der elektrischen Druckkräfte und der Volumenänderung der einzelnen Apparate durch verschiedenen ein- und zweiseitigen Druck entscheiden, deren Ausführung sich längere Zeit bis zur Vollendung der nöthigen Messinstrumente und Hülfsapparate verzögert hat.

Die in Folgendem mitgetheilten Versuche werden zeigen, dass unter gewissen Voraussetzungen die electrischen Druckkräfte in der That grösser sind, als ich ursprünglich vermutet hatte; dass dieselben eine Vermehrung des Hohlraumes des Condensators von der Ordnung der beobachteten Vergrösserung ergeben können, indem der electrische Druck auf die kleinere (innere) Belegung des kugel- oder cylinderförmigen Condensators grösser ist, als auf die äussere Belegung.

Ich glaube aber trotzdem auch gegenüber den Einwänden der Hr. W. C. Röntgen, L. Boltzmann, D. J. Korteweg

1) W. C. Röntgen, Ber. d. Oberh. Ges. für Natur- u. Heilk. 20. p. 1—18; abgedruckt Wied. Ann. 11. p. 771—786. 1880.

2) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 82. p. 1—14 u. p. 1—12. 4. 11. u. 2. 12. 1880.

3) D. J. Korteweg u. V. A. Julius, Wien. Ber. 82. (2) p. 1—8. 7. 1. 1881.

und V. A. Julius, die Volta'sche Erklärung als unzureichend ansehen zu müssen, weil eine Reihe von Thatsachen damit in Widerspruch zu stehen scheint, nämlich die Volumenvermehrung und Verminderung¹⁾ isolirender Flüssigkeiten unter dem Einfluss electrischer Kräfte; gewisse Erscheinungen der von Dr. Kerr entdeckten electrischen Doppelbrechung und die Abwesenheit electrischer Doppelbrechung in Glas bei gleichmässigem electrischen Druck.

§ 40. Elasticität des Glases. Wird durch irgend eine Ursache der Druck auf die innere und äussere Fläche eines hohlen Glascylinders oder einer hohlen Glaskugel geändert, so ändert sich der Hohlraum des Cylinders oder der Kugel um eine Grösse, die von der elastischen Kraft des Glases abhängt.

In § 26 wurde an frisch vor der Lampe gezogenen massiven Glasfäden die longitudinale Dehnung beobachtet und daraus der Elasticitätscoefficient E berechnet für Thüringer Glas oder Flintglas zu 3869 oder 3280 kg/qmm, während Wertheim²⁾ für Spiegelglas und Flintglas 6180 und 5323, also etwa doppelt so grosse Werthe fand.

Aehnliche Messungen, welche etwa $1/2$ Jahr später an demselben Flintglasfaden ausgeführt wurden, ergaben $E = 6585$, sodass sich der Elasticitätscoefficient des betreffenden Flintglases mit der Zeit geändert hatte. Leider zerbrach der Faden bei diesen Versuchen und konnte nicht weiter untersucht werden.

1) Ueber die theoretische Erklärung von beobachteten Thatsachen kann eine Meinungsverschiedenheit herrschen. Ich muss aber die Richtigkeit der von mir beobachteten Thatsachen gegenüber den Angriffen des Hrn. W. C. Röntgen aufrecht erhalten, um so mehr als ich für den Nachweis derselben Erscheinung verschiedene Methoden benutzt habe, und Hr. R. nur qualitative Versuche anführt. Nach Hrn. R. soll sich beim electrisiren Rüböl stets eine Volumenvermehrung zeigen, während ich bei fetten Oelen eine Volumenverminderung beobachtet habe. Eine Wiederholung dieser Versuche mit neuem Rüböl bei 0° in einem von Luft umgebenen Voltameter mit Platinelectroden (nach Art des Apparates Fig. 2 des Hrn. R.) im Laufe des vorletzten Winters zeigte wieder eine Contraction der Flüssigkeit beim Electrisiren, wie ich es früher beobachtet und beschrieben habe.

2) Wertheim, Ann. de chim. et de phys. (3) 40. p. 302. 1854.

In der That scheinen zufällige Spannungen, wie sie bei der Verarbeitung des Glases vor der Glasbläserlampe leicht vorkommen, die Elasticität des Glases bedeutend zu beeinflussen.

Man kann sich hiervon am besten mit Hülfe der Kundtschen Staubwellen¹⁾ überzeugen, indem man etwas Lycopodium in hohle, vor der Lampe gezogene Glasfäden von 2 bis 3 mm äusserem Durchmesser und 600 bis 1000 mm Länge bringt. Die an den Enden zugeschmolzenen Röhren werden mit einem nassen Lappen angerieben, sodass sie den ersten oder zweiten Longitudinalton geben. Das Lycopodiumpulver sammelt sich an den Knoten der schwingenden Luftsäule an und theilt dieselbe in p oder $2p$ Abtheilungen, wenn die Schallgeschwindigkeit B im Glase p mal grösser als die Schallgeschwindigkeit b in der Luft innerhalb des hohlen Glasfadens ist. Man hat dann:

$$B^2 = \frac{Eg}{\sigma} = p^2 b^2, \quad E = \frac{\sigma}{g} p^2 b^2 \frac{\text{kg}}{\text{qmm}}$$

wo E den Elasticitätscoefficienten des Glases, σ das Gewicht eines Kubikmillimeters des betreffenden Glases in Kilogrammen, g die Schwerkraft (9810 mm), b die Schallgeschwindigkeit in Luft oder etwa 340 000 mm ist.

Bei gut gekühlten Fäden fand ich wie bei weiteren Röhren:

	für Flintglas	Thür. Glas
vom spec. Gewicht	3,170	2,455
$p = 12$		15
$E = 5381$		6512

während bei schlecht gekühlten Fäden p kleiner, in einzelnen Fällen = 6 bis 8 gefunden wurde, was noch kleineren Werten von E entspricht, als sie § 26 von mir aus der longitudinalen Dehnung berechnet wurden.

Bei Wiederholung der Versuche über longitudinale Dehnung an anderen massiven Glasfäden aus demselben Glase, welches für die früher beschriebenen Thermometercondensatoren benutzt worden war, fand ich den Elasticitätscoefficienten, wie andere Beobachter, nahezu = 6000.

1) Kundt, Pogg. Ann. 127. p. 497. 1866.

Dabei wurde in der früher § 26 beschriebenen Weise die durch G kg Belastung hervorgerufene Verlängerung Δl der Glasfäden mit dem Oertling'schen Fühlhebel, die Länge l an einer auf Glas geätzten Millimetertheilung gemessen. Der Durchmesser der Glasfäden wurde an n (gewöhnlich 10) verschiedenen über die ganze Länge gleichmässig vertheilten Stellen $= 2r_1, 2r_2 \dots 2r_n$ bestimmt mit einem Fühlhebel, wie er in der Technik zum Messen dünner Drähte benutzt zu werden pflegt. Dann ist:

$$E = \frac{G}{\pi} \frac{l}{\Delta l} \frac{1}{n} \left(\frac{1}{r_1^2} + \frac{1}{r_2^2} + \dots + \frac{1}{r_n^2} \right).$$

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 38.

Massive Glasfäden	$2r$	l	Δl	G	E	E Mittel
Thüringer Glas Nr. 2	mm 0,342	mm 985	mm 0,0356 0,0714 0,1479	gr 20 50 100	6026 7502 7249	6926
" " "	3	0,312	955,9	0,0451 0,0958	20 50	5802 6522
Flintglas	2	0,205	1857	0,1594 0,3716	20 50	5531 5156
" " "	3	0,212	1002	0,1097 0,2700	20 50	5343 5216
						5280

Versuche mit einer anderen Flintglassorte ergaben ähnliche Resultate und eine ähnliche Uebereinstimmung der einzelnen Messungen.

§ 41. Volumenänderung von cylindrischen Thermometercondensatoren durch einseitigen hydrostatischen Druck. Um von diesem eben besprochenen Einfluss zufälliger Spannungen im Inneren des Glases unabhängig zu sein, bestimmte ich den Elasticitätcoefficienten E für die einzelnen cylindrischen, mit Wasser gefüllten Thermometercondensatoren (§ 28), indem ich den langen Cylinder in schmelzenden Schnee brachte und das obere Ende des verticalen Capillarrohres mit einer Wasserluftpumpe verband. Sinkt der Druck auf die innere Wand des Glascylinders

um eine Grösse Δp , so steigt die Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr um m Millimeter oder um Δv Volumeneinheiten, die proportional mit Δp sind. Die Aenderung des Luftdruckes über dem Wasser im Capillarrohr wurde mit einem Quecksilbermanometer, das Ansteigen oder die Verschiebung der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr an einer verticalen, auf Glas geätzten Millimetertheilung gemessen. Von der auf 0° reducierten Höhendifferenz der Quecksilberkuppen des Manometers ist der Druck der Wassersäule von m Millimeter Höhe oder $m/13,6$ abzuziehen, um die Abnahme des Druckes auf die Innenwand des Hohlzylinders zu erhalten. Diese Correctionen sind an den in der Tabelle 39 unter h aufgeführten Werthen über Druckänderung schon angebracht.

Die beobachtete Verschiebung der Flüssigkeitskuppe wird herbeigeführt 1. durch die Verkleinerung des Volumens v des cylindrischen Glasgefäßes und dann 2. durch die Ausdehnung des Wassers, welches bei kleinerem Druck ein grösseres Volumen einnimmt. Bei der Abnahme des einseitigen Druckes auf die innere Wand des Glascylinders um 1 Atmosphäre soll die Volumeneinheit Wasser um w Volumeneinheiten zunehmen, die Volumeneinheit des Glasgefäßes um μ_1 Volumeneinheiten abnehmen; dann ist:

$$(1) \quad \mu_1 = \frac{\Delta v}{v} \cdot \frac{760}{h} - w.$$

Nach den Versuchen von Grassi¹⁾ ist für Wasser bei 0°
 $w = 0,000\,0503$.

Nennt man:

k den kubischen Compressionscoëfficienten der festen Substanz eines Hohlzylinders,

R_1 und R_2 den Radius der inneren und äusseren Wand,

p_1 den inneren Druck,

p_2 den äusseren Druck,

$v = \pi R_1^2 l$ das Volumen des Hohlraumes,

Δv die durch die Druckkräfte hervorgebrachte Volumenänderung, so ist die Volumendilatation nach Lamé²⁾:

1) Grassi, Ann. de chim. et de phys. (3) **31**. p. 477. 1851.

2) Lamé, Regnault, Mém. de l'Inst. **21**. p. 440. 1847.

$$(2) \quad \frac{\Delta v}{v} = k \left(M p_1 - (M+1) p_2 + \frac{3}{2} (M+1) (p_1 - p_2) \right)$$

wobei:

$$(3) \quad M = \frac{R_1^3}{R_2^3 - R_1^3}.$$

Vorausgesetzt ist, dass der Cylinder ebene Endflächen hat. Diese Voraussetzung war bei den von mir (§ 28) benutzten cylindrischen Thermometercondensatoren nicht erfüllt. Bei der Unkenntniss der Gestalt der konischen Cylinderenden habe ich es jedoch vorgezogen, keine weitere Correction anzubringen und die Gl. (2) direct zu benutzen. M ist das Verhältniss des Volumens des inneren Hohlraumes zum Volumen der cylindrischen Glaswand.

Die in Tabelle 39 aufgeführten Werthe von D sind von den in Tabelle 30 § 28 angegebenen Werthen ein wenig verschieden, indem bei ihrer Berechnung jetzt das Volumen des Glases gleich dem Volumenunterschiede des äusseren und inneren Cylinders gesetzt wurde, statt der früheren angenähert richtigen Art der Berechnung (§ 28 p. 515).

Lässt man den Druck p_2 auf die äussere Cylinderfläche constant und ändert p_1 um eine bekannte Grösse Δp_1 , so ändert sich die Volumeneinheit des inneren Hohlzylinders um eine Grösse u , und man hat nach Gl. (2):

$$(4) \quad u = \frac{k}{3} (8M + 5) \Delta p.$$

Nimmt man mit Poisson das Verhältniss von Längen- und Querdilatation gleich $\frac{1}{4}$ und bezeichnet wie früher den Elasticitätscoefficienten mit E , so ist:

$$(5) \quad k = \frac{3}{4} \frac{1}{E}.$$

Aus Gl. (4) und (5) folgt:

$$(6) \quad E = \frac{1}{4} (8M + 5) \frac{\Delta p}{u}.$$

Nach Gl. (1) ist $u = \mu_1$ für $\Delta p = 1$ Atmosphäre, oder gleich einer Druckzunahme um 0,01034 kg auf 1 qmm. Dies in Gl. (6) eingesetzt gibt:

$$(7) \quad E = \frac{\frac{1}{4} (8M + 5) 0,01034}{\frac{\Delta v}{v} \frac{760}{k} - w} \frac{\text{kg}}{\text{qmm}}.$$

Die Verschiebung der Flüssigkeitskuppe schwankt für eine Druckzunahme von 600 mm bei den verschiedenen Apparaten zwischen 50 mm und 30 mm.

Tabelle 39.

Volumenänderung von Thermometercondensatoren mit cylindrischem Gefäß aus Flintglas bei einseitigem Druck.

Con- den- sator Nr.	Wand- dicke <i>D</i>	Durch- messer $2R_1$	Länge <i>l</i>	Druck- höhe <i>h</i>	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\mu_1 \cdot 10^6$	<i>E</i> kg qmm
						$= \left(\frac{\Delta v}{v} \frac{760}{h} - w \right) \cdot 10^6$	
57	0,376	10,87	790	627,4	82,58	50,10	5885
55*	0,430	11,72	983	625,0	83,52	51,60	5020
58	0,443	11,80	1072	622,1	85,39	54,20	5000
54	0,473	11,17	1089	609,2	75,73	44,50	5386
59	0,567	11,20	1843	637,6	68,59	31,89	6270
56*	0,656	12,04	1905	639,1	74,04	31,94	
"	"	"	"	432,0	46,76	32,26	
"	"	"	"	197,5	21,29	38,05	
						34,06	5434

*) Aussen mit Stanniol belegt.

Die in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Versuche ergaben für die Elasticitätscoefficienten der verschiedenen Flintglasröhren Werthe zwischen 5000 und 6270, die mit den durch Longitudinaltöne (5381) oder durch longitudinale Dehnung massiver Glasfäden (5280) gefundenen nahezu übereinstimmen.

§ 42. Volumenänderung von kugelförmigen Thermometercondensatoren durch einseitigen oder zweiseitigen hydrostatischen Druck. Man kann ähnliche Versuche wie bei cylinderförmigen auch bei kugelförmigen Condensatoren anstellen und mit der von Lamé a. a. O. gegebenen Formel aus der Volumenänderung bei ein- oder zweiseitigem Druck den Elasticitätscoefficienten *E* des Glases berechnen. Dies gibt dann aber für *E* Werthe, die bei den verschiedenen Apparaten derselben Glassorte zwischen 2000 und 4500 schwanken, also viel kleiner sind, als die mit anderen Methoden gefundenen. Einestheils liegt der Grund dieser Verschiedenheit in der Unvollkommenheit der vor der

Lampe geblasenen Kugeln, die oben und unten an den An-satzstellen der Röhren eine grössere Wandstärke haben als in der Mitte, während die Rechnung gleichmässige Wand-stärke voraussetzt; anderentheils in den durch ungleichförmige Abkühlung hervorgerufenen Ungleichmässigkeiten der Druck-kräfte im Inneren des Glases.

Ich habe daher experimentell für einseitigen und zwei-seitigen hydrostatischen Druck die Volumenänderung der ein-zelnen kugelförmigen Thermometercondensatoren gemessen, um damit dann später die durch electrische Druckkräfte her-vorgerufenen Volumenänderungen vergleichen zu können.

Der einseitige Druck auf das Innere der mit Wasser gefüllten Condensatorkugeln wurde mit dem Quecksilber-manometer eines Jolly'schen Luftthermometers¹⁾ geändert und gemessen, während die Kugeln in schmelzendem Schnee standen, und der Druck auf die Aussenseite der Kugel-wandung ungeändert blieb.

Die Kugelröhre am Hahn des Jolly'schen Luftthermo-meters wurde durch eine ähnliche Ω-förmige Röhre ohne Kugel ersetzt. Das offene Ende des abwärts gebogenen Schenkels dieser Ω-förmigen Röhre wurde durch ein kurzes dickwandiges Kautschukrohr mit dem offenen Ende der Capillar-röhre des Thermometercondensators verbunden und die Kaut-schukröhre mit Kupferdraht auf den Gläsröhren festgebunden. Der Raum über dem Wasser der Capillarröhre und dem ge-schlossenen Manometerschenkel konnte durch einen Dreiweg-hahn aus Stahl mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt, oder von dieser abgeschlossen werden. Der untere Theil der U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Manometerröhre war von einer Kautschukröhre mit Hanfeinlage gebildet. Durch Heben oder Senken des offenen Manometerschenkels konnte der Druck der abgeschlossenen Luft vergrössert oder verkleinert werden um die durch die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen des Manometers gemessene Grösse. Diese Höhendifferenz wurde an einer auf einem Spiegelglasstreifen aufgetragenen Millimetertheilung abgelesen und soll im Fol-

1) Jolly, Pogg. Ann. Jubelb. p. 82. u. Taf. II Fig. 5. 1874.

genden, auf 0° reducirt, mit Δp_1 bezeichnet werden. Die Hebung oder Senkung der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr bei Abnahme oder Zunahme des Druckes wurde an einer auf Glas geätzten Millimetertheilung abgelesen und daraus die Volumenzunahme Δv_1 berechnet.

Bei demselben Apparate wurde $\Delta v_1 / \Delta p_1$ constant gefunden, wenn $\pm \Delta p_1$ von 20 mm bis zu 100 mm, bei den dickwandigen Apparaten bis 300 mm variierte.

Nennt man wieder w die Zunahme der Volumeneinheit Wasser, wenn der Druck um 1 Atmosphäre sinkt, so wird durch eine Zu- oder Abnahme des einseitigen Druckes auf die innere Wand der Hohlkugel um 1 Atmosphäre jede Volumeneinheit des Hohlraumes v zu- oder abnehmen um die Grösse:

$$(8) \quad \mu_1 = \frac{\Delta v_1 \cdot 760}{v \cdot p_1} - w.$$

Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate finden sich in Tabelle 40 zusammengestellt.

Uebrigens wurden fast dieselben Werthe von μ_1 erhalten, wenn man durch Umkehren des Apparates die Capillarröhre bald nach oben, bald nach unten stellte, dadurch den Druck im Inneren der Glaskugel änderte und die dadurch hervorgebrachte Verschiebung der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr beobachtete (vgl. § 14 Schluss). Da aber die Temperatur der mit Wasser gefüllten Thermometerkugel sich dabei ein wenig ändern kann, so halte ich diese Methode für weniger zuverlässig, als die erste.

Um die durch zweiseitigen Druck hervorgebrachten Volumenänderungen der Condensatorkugeln zu bestimmen, wurde hinter der Capillarröhre mit zwei Kautschukringen ein Spiegelglasstreifen mit eingeätzter Millimetertheilung befestigt, die Thermometerkugel in einen Metallbecher mit schmelzendem Schnee gesenkt und der ganze Apparat mit drei untergelegten Korkscheiben auf den Teller der Luftpumpe unter einen hohen, mit Fett luftdicht aufgesetzten, Glascylinder gebracht. Der Dreiweghahn des Luftpumpentellers erlaubte den Raum unter dem Glascylinder nach Belieben mit der Luftpumpe oder mit der äusseren Luft in

Verbindung zu setzen. Bei der Abnahme des Druckes auf die innere und äussere Seite der Condensatorkugel vergrössert sich der Hohlraum der Kugel, und die Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr sinkt. Gleichzeitig nimmt das Wasser im Inneren des Apparates einen grösseren Raum ein und lässt dadurch die Flüssigkeitskuppe steigen. Letztere Wirkung ist grösser, als die erstere, sodass man bei Abnahme des Druckes um Δp_2 Millimeter eine scheinbare Zunahme des Flüssigkeitsvolumens um Δv_2 Volumentheile beobachtet. Einer Zu- oder Abnahme des zweiseitigen Druckes um eine Atmosphäre entspricht eine Ab- oder Zunahme der Volumeneinheit des Hohlraumes der Condensatorkugel um μ_2 , wo:

$$(9) \quad \mu_2 = \frac{\Delta v_2 \cdot 760}{v \cdot \Delta p_2} - w.$$

Die letzte Spalte der Tabelle 40 enthält die so erhaltenen Resultate.

Tabelle 40.

Volumenänderung von kugelförmigen Thermometercondensatoren bei 0° und hydrostatischem Druck von 1 Atmosphäre.

Apparat Nr.	Wanddicke <i>D</i>	Durchmesser <i>2R</i>	einseitiger Druck $\mu_1 \cdot 10^6$	zweiseitiger Druck $\mu_2 \cdot 10^6$
Flintglas				
30	0,142	46,5	573,8	-9,09
18	0,258	56,45	502,3	-6,00
23	0,271	55,0	421,9	(- 6,00)
22	0,286	62,1	438,1	-7,49
17	0,346	47,1	277,6	-3,78
61	0,407	56,1	238,6	-3,42
60	0,591	57,95	138,7	-4,12
Thüringer Glas				
8	0,283	44,44	166,4	-4,36
9	0,294	42,0	163,2	-1,74
34	0,304	48,5	346,8	-4,62

Theoretisch sollte die Volumeneinheit bei Zunahme des zweiseitigen Druckes um Δp sich ändern um:

$$(10) \quad u = -k \Delta p = -\frac{1}{E} \Delta p,$$

oder $u = \mu_2$ gesetzt für den Druck $\Delta p = 1$ Atmosphäre oder 0,01034 kg auf 1 qmm:

$$(11) \quad \mu_2 = - \frac{0,01550}{E}.$$

Diese Abnahme des Volumens müsste unabhängig von der Wanddicke sein. Die Zahlen der letzteren Spalte von Tabelle 40 zeigen im allgemeinen um so grössere Werthe von μ_2 , je dünner die Wand ist, je schneller die Glaswand beim Blasen der Kugel sich abkühlte und dadurch, wie es scheint, Spannungen im Inneren der Glasmasse erzeugte. Da für Flintglas Longitudinaltöne oder longitudinale Dehnung $E = 5381$ oder 5280 ergeben, so würde also $\mu_2 \cdot 10^6 = -2,88$ oder $-2,94$ sein nach Gl. (11), während die Versuche etwa $-4,67$ geben.

§ 43. Dielectricitätsconstante des Glases. Für übrigens gleiche Verhältnisse ändert sich die Electricitätsmenge und der electrische Druck auf den Belegungen einer Leydener Flasche proportional der Dielectricitätsconstante der isolirenden Substanz.

Ich habe für die einzelnen Apparate die Dielectricitätsconstante des Glases bestimmt, indem ich die Capacität des betreffenden Condensators mit der Capacität eines anderen Condensators von bekannten Dimensionen und Luft als isolirender Substanz verglich.

Nennt man:

C die Capacität des Condensators oder die Electricitätsmenge, welche sich bei der electrischen Potentialdifferenz 1 der Belegungen auf einer Belegung ansammelt,

K die Dielectricitätsconstante der isolirenden Substanz, so ist für einen Condensator mit ebenen Flächen von der Grösse O im Abstand a voneinander¹⁾:

$$(12) \quad C = K \cdot \frac{O}{4\pi a}.$$

Für einen Condensator mit kreisrunden Platten vom Radius ρ also:

$$(13) \quad C = \frac{K\rho^2}{4a}.$$

Für Luft als isolirende Substanz wäre $K = 1$ zu setzen.

Bei einem Kugelcondensator mit dem inneren Radius

1) Maxwell, Electricity and magnetism. 1. § 124 sqq.

R_1 , dem äusseren Radius R_2 und der Dicke D der isolirenden Substanz:

$$(14) \quad C = K \cdot \frac{R_2 R_1}{R_2 - R_1} \text{ oder nahezu } = K \cdot \frac{R^2}{D}.$$

Für einen cylindrischen Condensator von der Länge l und dem inneren und äusseren Radius R_1 und R_2 :

$$(15) \quad C = K \cdot \frac{l}{2 \log \operatorname{nat} \frac{R_2}{R_1}} = K \cdot \frac{l}{4,6052 \log \frac{R_2}{R_1}}.$$

Als Luftcondensatoren benutzte ich ebene runde vergoldete Messingplatten eines Kohlrausch'schen Condensators. Dieselben wurden, um ihren Abstand bequem messen zu können, in etwas anderer Weise, als gewöhnlich, aufgestellt.

Die untere Platte lag horizontal auf einem isolirenden Flintglasylinder und war am Rande durch drei radial gelegte Stückchen desselben cylindrischen Schellackfadens von der oberen Messingplatte getrennt. Der Abstand der beiden ebenen Flächen wurde durch ein horizontales Mikroskop mit Ocularmikrometer an sechs über die Peripherie gleichmässig vertheilten Stellen gemessen, diese Messungen drei mal wiederholt und aus allen 18 Messungen das Mittel genommen. 1 mm entsprach 39,37 Sc. des Ocularmikrometers, von denen noch 0,1 Sc. geschätzt werden konnte. Die Messung wird sehr erleichtert, wenn man nach Vergleichung der electricischen Capacitäten die Platten mit Lycopodium bepudert und das Mikroskop auf den Berührungspunkt eines Lycopodium-körnchens mit seinem Bilde in der ebenen Condensatorplatte einstellt.

Die electriche Capacität dieses Condensators wurde mit der des Thermometercondensators Nr. 17 in der früher (§ 10) beschriebenen Weise verglichen. Die Condensatorplatten wurden mit einer 44gliedrigen Chromsäurekette geladen und durch einen empfindlichen Multiplicator mit Spiegelablesung entladen. Das Gleiche geschah dann mit dem in schmelzendem Schnee stehenden kugelförmigen Thermometercondensator Nr. 17.

Die Capacitäten beider Apparate verhalten sich dann wie die Ausschläge der Multiplicatornadel. Es fand sich:

Tabelle 41.

Plattencondensator mit Luft	Durchmesser $2q$	Plattenabstand a	Electr. Capacität	Multiplicator-ausschlag
Nr. I	152,0	0,3102	4655	4,014
„ II	148,7	0,2126	6501	5,360

Da für den Thermometercondensator Nr. 17 aus Flintglas der Ausschlag des Multiplicators 18,02 sc betrug, so würde die electrische Capacität von Nr. 17 durch Vergleichung mit dem Plattencondensator Nr. I oder Nr. II ergeben 20890 oder 21860, also im Mittel:

$$C_{17} = 21380 \text{ mm.}$$

Durch Vergleichung mit einem von den Hrn. Siemens und Halske in Berlin bezogenen Mikrofarad wurde gefunden:

$$C_{17} = 0,002\,445 \text{ Mikrofarad.}$$

1 Mikrofarad ist gleich 10^{-15} cm in electromagnetischem und $10^{-15} V^2 \cdot \text{cm}$ in electrostatischem Maass. Nimmt man $V = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^1$, so ist ein Mikrofarad = $9 \cdot 10^6$ oder $9 \cdot 10^6 \text{ mm}$ in electrostatischem Maasse, und es wird:

$$C_{17} = 0,002\,445 \cdot 9 \cdot 10^6 \text{ mm} = 22005 \text{ mm}$$

oder nahezu ebenso gross, wie die andere Vergleichung ergeben hatte.

Da früher die Capacität der sämmtlichen von mir benutzten kugelförmigen und cylindrischen Thermometercondensatoren bei 0° mit der Capacität des Condensators Nr. 17 verglichen worden war, so konnte man die electrische Capacität dieser Apparate in electrostatischem Maasse finden, indem man die in der fünften Spalte von Tabelle 9 § 10 oder der siebenten Spalte von Tabelle 30 § 28 gegebenen Zahlen mit 21380 multiplizirte.

Aus diesen Werthen der Capacität und den bekannten (oben in Tabelle 9 und 30 gegebenen) Dimensionen der Kugeln und Cylinder lässt sich dann mit Hülfe der Gl. (14) und (15) die Dielectricitätskonstante K berechnen.

1) Maxwell, Electricity 2. § 779 u. 786.

Eine ähnliche Berechnung von K wurde auch mit Hülfe der Gl. (13) und den in § 48 Tab. 51 gegebenen Dimensionen für Glimmer ausgeführt.

Tabelle 42.

Electriche Capacität und Dielectricitätskonstante von Thermometercondensatoren.

Nr.	Wand- stärke D	Durch- messer $2R$	Electr. Capacität		Dielectr. K
			relativ	electrostat.	
kugelförmig aus Flintglas					
30	0,142	46,5	1,955	41790	11,14
32	0,207	51,2	1,581	32730	12,78
18	0,258	56,4	2,110	45110	14,83
23	0,271	55,0	1,820	38910	14,15
22	0,286	62,1	2,120	45440	13,65
17	0,346	47,1	1,000	21380	13,54
61	0,407	56,1	0,966	20660	10,84
60	0,591	57,9	0,610	13040	9,33
kugelförmig aus Thüringer Glas					
2	0,220	38,35	1,950	41690	25,30
8	0,283	44,44	0,840	17960	10,45
9	0,294	42,00	0,872	18640	12,62
34	0,304	48,50	1,851	39580	20,71
cylindrisch aus Flintglas					
57	0,376	10,87	1,210	25870	4,691
58	0,443	11,80	1,632	34890	5,082
55*	0,430	11,72	1,660	35480	5,900
54	0,473	11,17	1,563	33410	5,426
59	0,567	11,20	1,471	31450	3,648
56*	0,656	12,04	2,722	58200	7,049
aus runden Glimmerplatten					
8	0,0386	62,0	1,992	42590	6,840
5	0,0658	62,6	1,308	27980	7,517
7	0,0870	62,0	0,927	19810	7,173

Ein Theil der Thermometerkugeln war aus demselben Flintglase geblasen, aus welchem die langen cylinderförmigen Condensatoren bestanden. Es ist auffallend, dass durch die Behandlung vor der Glasbläserlampe sich die Dielectricitätskonstante K so vergrössert hatte.

§ 44. Um den electricischen Potentialunterschied der Condensatorbelegungen genauer messen zu können, als mit Maassflasche oder Schlagweite, benutzte ich ein ausgezeichnetes

von Mr. White in Glasgow nach den Angaben von Sir William Thomson¹⁾ gefertigtes long range-electrometer, das in Zukunft mit dem Namen Schraubenelectrometer bezeichnet werden soll.

Dasselbe besteht aus zwei übereinander liegenden horizontalen Metallplatten. Die obere Platte ist fest, isolirt und mit der inneren Belegung der Leydener Flasche verbunden, deren electrisches Potential gemessen werden soll. Die untere Platte ist zur Erde abgeleitet, beweglich und trägt in der Mitte einen kleinen quadratischen Ausschnitt für die Aluminiumplatte eines Sir William Thomson'schen Torsionselectroskops. Die untere Platte wird mit einer Mikrometerschraube der oberen Platte solange genähert, bis die Torsionskraft des horizontalen Platindrahtes, an welchem die Aluminiumplatte befestigt ist, der electrischen Anziehung der oberen electrisirten Metallplatte auf die Aluminiumplatte gerade das Gleichgewicht hält. An der Aluminiumplatte ist ein Zeiger befestigt, der in der Gleichgewichtslage zwischen zwei Marken einspielt und durch zwei Anschlagstifte verhindert wird, grössere Bewegungen zu machen. Die Angaben des Instrumentes sind dadurch unabhängig von der elastischen Nachwirkung des tordirten Platindrahtes.

Der ganze Apparat ist mit einer grossen Flintglasglocke bedeckt, durch deren Kuppe ein isolirter Metallstift zur oberen Metallplatte führt. Der Raum unter der Glocke wurde mit Schwefelsäure trocken gehalten.

Nennt man:

P das Potential der freien Electricität auf der oberen isolirten Metallplatte,

E die Entfernung der oberen Metallplatte von der Aluminiumplatte,

O die Oberfläche der Aluminiumplatte,
so wird die Aluminiumplatte nach oben gezogen mit einer electrischen Kraft:

$$(16) \quad F = \frac{O \cdot P^2}{8\pi E^2}, \quad \text{woraus folgt:}$$

1) Sir W. Thomson, Papers on electricity and magnetism. p. 306.
Pl. II. Fig. 15.

$$(17) \quad P = E \sqrt{\frac{8\pi F}{O}}.$$

Sobald der Zeiger der Aluminiumplatte einspielt, ist F = der Torsionskraft des betreffenden Platindrahtes, und die Wurzelgrösse der Gl. (17) nimmt für dasselbe Instrument denselben constanten Werth an. E wächst proportional den Umdrehungen r der Mikrometerschraube. Sind r und r_1 die Stellungen der Mikrometerschraube für die Potentialwerthe P und P_1 , so ist:

$$(18) \quad P = A(r_0 + r), \quad P_1 = A(r_0 + r_1).$$

$$(19) \quad P - P_1 = A(r - r_1).$$

Die Höhe eines Schraubenganges beträgt 0,5 mm. Der Kopf der Mikrometerschraube ist in 100 Theile getheilt, von denen noch Zehntel geschätzt werden können. r_0 , die Entfernung der Metallplatten, wenn die Mikrometerschraube auf Null steht, ist nahezu 2,5 rev. Die Platten können um 200 rev voneinander entfernt werden. 1 rev entspricht etwa einer Potentialdifferenz einer 300gliedrigen Daniell'schen Säule, sodass der Apparat Potentialdifferenzen von 800 bis 60000 Daniells bis auf 0,3 Daniell genau zu messen gestattet.

Der Werth der Constante A wurde bestimmt, indem man die Angaben des Schraubenelectrometers und einer elektrischen Waage verglich, welche gleichzeitig mit derselben Leydener Batterie verbunden waren.

Ich benutzte dabei eine schon vor längerer Zeit nach den Angaben von Kirchhoff construirte electrische Waage mit zwei kreisförmigen planparallelen Condensatorplatten von 85,01 mm Durchmesser aus vergoldetem Messing, die in Fig. 1 in $\frac{1}{3}$ natürlicher Grösse dargestellt ist. Die untere Platte B war durch einen Schellackzylinder C von einem messingenen Dreifuss mit drei Stellschrauben u isolirt. Die obere Platte A war wie eine Waagschale mit drei dünnen Drähten und einem stählernen Steigbügel an dem Waagebalken einer empfindlichen Waage aufgehängt. Die obere Condensatorplatte ruhte gleichzeitig mit drei symmetrisch an ihrer Peripherie vertheilten Fortsätzen auf drei Schraubenspitzen o , die in drei passenden Trägern F des Dreifusses verstellt werden konnten und durch diesen und einen Kupfer-

draht mit den Gasröhren des Hauses in metallischer Verbindung standen. Der ganze Apparat war durch das Glasgehäuse der Waage vor Luftströmungen geschützt. Obere Condensatorplatte *A* und Dreifuss waren also zur Erde abgeleitet. Die untere Condensatorplatte *B* war durch eine Messingklemme *D* und einen mit Guttapercha bekleideten isolirten Kupferdraht mit der inneren Belegung der Leydener Batterie und dem Schraubenelectrometer leitend verbunden.

Zunächst wurde die obere Condensatorplatte entfernt, die untere Condensatorplatte mit einer Dosenlibelle und den drei unteren Stellschrauben *u* horizontal gestellt. Dann wurde die obere Condensatorplatte auf die drei oberen Schraubenspitzen *o* gelegt, die Dosenlibelle auf die obere Condensatorplatte gesetzt und die drei oberen Schraubenspitzen *o* verstellt, bis die Dosenlibelle einspielte. Dann waren die Condensatorplatten genau parallel miteinander, und ihr Abstand *a* konnte in der oben § 43 beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocularmikrometer gemessen werden. Der Steigbügel wurde an den Waagebalken gehängt, durch Drehen der drei unteren Schrauben *u* der Dreifuss so lange gesenkt und verstellt, bis der Zeiger der Waage einstand und die drei oberen Schraubenspitzen ihr Bild in der unteren Fläche der oberen Condensatorplatte gerade berührten. Dabei wurde die gewöhnliche Dosenlibelle auf der oberen Condensatorplatte durch eine andere leichtere Dosenlibelle mit drei Fussschrauben (Fig. 2) ersetzt, die so gestellt waren, dass die Libellenblase einspielte, wenn die obere Condensatorplatte frei schwebte. Diese Dosenlibelle mit Stellschraube blieb während der Versuche auf der oberen Condensatorplatte stehen und controlirte den Parallelismus beider Condensatorplatten. An der Bewegung der Libellenblase lässt sich gleichzeitig erkennen, ob die Schraubenspitzen *o* die obere Condensatorplatte *A* berühren. Auf die Waageschale der Waage musste ein Taragewicht von 118,369 gr aufgelegt werden, um die Waage zum Einspielen zu bringen.

Als Leydener Batterie benutzte ich acht Leydener Flaschen in der von Holtz¹⁾ angegebenen Construction aus

1) Holtz, Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 515. u. Taf. VI Fig. 8. 1876.

gut isolirendem englischen Flintglas von 310 mm Höhe, 110 mm Durchmesser und 3 mm Wandstärke, die 250 mm hoch mit Stanniol belegt waren. Die unbelegte Glasoberfläche war mit Schellack überzogen. Waren die inneren Belegungen aller Flaschen verbunden, so hatte die Batterie eine Capacität von 0,0161 Mikrofarad oder eine 6,6 mal grössere Capacität als der Thermometercondensator Nr. 17 oder als eine Flasche der früher benutzten Leydener Batterie aus deutschem Glase von sechs Flaschen.

Die Leydener Batterie, deren äussere Belegung zur Erde abgeleitet war, wurde mit einer Holtz'schen Maschine so stark geladen, dass ein Zulegen von G gr zu dem Tarage wicht noch kein Abreissen der oberen Condensatorplatte herbeiführte. Jetzt wurde die innere Belegung der Leydener Batterie mit einem trockenen leinenen Taschentuch berührt, und dadurch allmählich das electrische Potential P verkleinert. Dabei wurde durch gleichzeitiges Drehen der Mikrometerschraube der Zeiger des Schraubenelectrometers in der Gleichgewichtslage erhalten, bis bei einer bestimmten Stellung r der Mikrometerschraube die obere Condensatorplatte sich hob, und die Waage ausschlug.

Die Condensatorplatten von der Oberfläche O und den Abstand a voneinander ziehen sich (vgl. Gl. 16) mit einer electrischen Kraft F an, die gleich der Anziehungskraft der Erde auf die G Gewichtsstücke ist, oder wenn man die Schwerkraft mit g bezeichnet:

$$(20) \quad G \cdot g = \frac{O}{8\pi} \frac{P^2}{a^4}.$$

Die aus Gl. (18) und (20) berechneten Werthe von P gleichgesetzt, gibt:

$$(21) \quad \begin{cases} P = a \sqrt{\frac{8\pi g}{O}} \sqrt{G} = A(r_0 + r) \\ P_1 = a \sqrt{\frac{8\pi g}{O}} \sqrt{G_1} = A(r_0 + r_1), \end{cases} \quad \text{und analog:}$$

wenn dem Potential P_1 das Gewicht G_1 und die Schraubensetzung r_1 der Mikrometerschraube entspricht. Aus den Gl. (21) folgt:

$$(22) \quad A = a \sqrt{\frac{8\pi g}{O}} \cdot \frac{\sqrt{G} - \sqrt{G_1}}{r - r_1},$$

$$(23) \quad r_0 = \frac{\sqrt{G}(r - r_1)}{\sqrt{G} - \sqrt{G_1}} - r.$$

Bei den Beobachtungen wurden für ein bestimmtes Gewicht G fünf einzelne Bestimmungen der zugehörigen Stellung r der Mikrometerschraube gemacht und aus diesen das arithmetische Mittel genommen.

Tabelle 43.
 $g = 980,9$ cm. $O = 56,76$ qcm.

a	G	r	r_0	A
em	gr	rev	rev	C.G.S.
0,07618	10	1,889	2,467	1,1519
"	15	2,968		
0,09072	6	1,592	2,585	1,1094
"	25	5,941		
0,1185	5	2,065		
"	10	3,955	2,469	1,1463
"	20	6,655		
"	30	8,660		
0,18045	5	4,935	2,257	1,1583
"	15	10,413		
"	25	13,948		
			Mittel	rev C.G.S.
				2,445 1,1415

Daraus folgt im Mittel:

(24) $A = 1,1415$ C. G. S. oder $114,15$ mm mg sec.,
indem das electrostatische Potential die Dimensionen $l^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}}$
 t^{-1} hat.

Nimmt man die electromotorische Kraft eines einzelnen Daniell'schen Bechers mit Sir William Thomson¹⁾ = 0,00374 C. G. S., so würde 1 rev des Schraubenelectrometers einer electricischen Potentialdifferenz von 305,2 Daniell'schen Elementen oder 341,8 Volt entsprechen.

Für manche Versuche nimmt die Einstellung des Schraubenelectrometers zu lange Zeit in Anspruch, oder man will den Werth des electricischen Potentials durch eine einzige Ablesung schnell bestimmen.

In diesem Falle habe ich ein Righi'sches Reflexions-electrometer²⁾ sehr brauchbar gefunden.

1) Sir W. Thomson, Papers on electrostatics p. 246. 1870.

2) Righi, Mem. dell' accad. dell' scienze dell' Istituto di Bologna

(3) 7. 2. p. 193. 1876.

Zwei mit Schellack überzogene Glasstäbe GG_1 (Fig. 3) tragen eine flache cylindrische Schachtel A aus Messingblech, deren Deckel zwei diametral gelegene Ausschnitte von 120° besitzt und in der Mitte eine verticale Messingröhre mit Torsionskreis T trägt. Eine horizontale Metallplatte in Form eines Doppelsextanten, wie die Nadel eines Sir W. Thomson'schen Quadrantenelectrometers, ist mit einem feinen Silberdraht an diesem Torsionskreis aufgehängt und schwebt so in der Metallschachtel A , dass nur ein kleiner Theil des Doppelsextanten unter den Ausschnitten der Deckplatte sichtbar ist. Unter der Nadel ist ein verticaler Platindraht angelöthet, der durch ein centrales Loch im Boden der Metallschachtel in ein Becherglas mit Schwefelsäure taucht und einen kleinen, verticalen ebenen Planspiegel trägt. Am unteren Ende des Platindrahtes ist zur Dämpfung der Schwingungen eine horizontale runde Glimmerplatte mit Schwefel angeschmolzen. Das Becherglas hängt in der Bodenplatte eines Gehäuses aus schwarzgebranntem Messing. Dieses Gehäuse ist an der unteren Basis der Schachtel A mit einem Bajonetschluss befestigt und hat einen seitlichen Ausschnitt für den Planspiegel.

Auf der Messingröhre kann eine Hülse mit der messingenen Schutzplatte B verschoben werden.

Ueber den ganzen Apparat ist ein unten offener Zinkzylinder gestülpt, der auf einer messingenen Bodenplatte mit drei Stellschrauben ruht und in der Zeichnung theilweise nur punktirt angedeutet ist. Ein verticaler Zuleitungsstab mit Messingkugel und Klemmschraube C am oberen, einer Spiralfeder und kleiner Metallglocke am unteren Ende geht durch eine gefirnisste Glasplatte in der Mitte der oberen Basis des Zinkzylinders hindurch und kann soweit gesenkt werden, dass er mit dem Torsionskreis in leitender Verbindung steht.

Der Zinkzylinder wird mit der Erde, die Messingkugel mit dem Körper verbunden, dessen electrisches Potential P bestimmt werden soll.

Werden die Metallschachtel und die Metallnadel elektrisch, so dreht sich die Nadel nach den Deckelausschnitten

hin um einen Winkel, der mit Fernrohr und Scala an dem Planspiegel gemessen werden kann und proportional mit P^2 zunimmt. Nennt man ϱ° die Spiegeldrehung, die dem electrischen Potentiale P entspricht, so ist:

$$(25) \quad P = B \cdot \sqrt{\varrho}.$$

Durch Heben oder Senken der Schutzplatte B kann die Empfindlichkeit des Electrometers innerhalb ziemlich weiter Grenzen vergrössert oder verkleinert werden. Der Werth der Constante B der Gl. (25) wurde bestimmt, indem man die Leydener Batterie aus Flintglas gleichzeitig mit dem Righi'schen Reflexionselectrometer und dem Sir W. Thomson'schen Schraubenelectrometer verband und für verschiedene Werthe von P beide Instrumente ablas.

Das Righi'sche Reflexionselectrometer hat den Nachtheil, dass die Ablenkung proportional dem Quadrate des electrischen Potentials P wächst, die Genauigkeit sich also mit der Grösse von P ändert; und ferner den Nachtheil, dass die elastische Nachwirkung des Aufhängedrahtes die Bestimmungen unsicher macht. Der letztere Fehler konnte $1/20$ des ganzen Werthes und mehr betragen.

Ich habe gewöhnlich zwei Instrumente verschiedener Empfindlichkeit benutzt, bei denen die Constante B der Gl. (25) gleich 305, resp. 1000 Daniells war. Das letztere wurde auch statt einer Maassflasche gebraucht, um beim Laden der Leydener Batterie mit Hülfe der Holtz'schen Maschine dem electrischen Potential oder der Ladung der Batterie eine bestimmte Grösse zu geben.

§ 45. Um die Potentialwerthe der früher benutzten Leydener Batterie aus deutschem Glase (§ 2 u. fig.) zu kennen für verschiedene Funkenzahlen der Maassflasche, wurde die Batterie von 6 oder 3 Flaschen in der oben (§ 2) beschriebenen Weise mit 10 bis 60 oder mit 5 bis 30 Funken der Maassflasche geladen, die äussere Belegung zur Erde abgeleitet und die innere Belegung mit dem Schraubenelectrometer leitend verbunden, welches durch eine frühere Ladung schon nahezu auf den erwarteten Stand gebracht worden war. Diese letztere Vorsicht war nöthig, da

die Capacität des Schraubenelectrometers zwar klein, aber doch nicht vollständig gegen die Capacität der Leydener Batterie zu vernachlässigen war.

Es fand sich im Mittel aus mehreren Versuchsreihen, dass bei 3 Flaschen 5 Funken der Maassflasche das electrische Potential der inneren Batteriebelegung um 17,904^{mv}; bei 6 Flaschen 10 Funken der Maassflasche um 16,556^{mv} des Schraubenelectrometers vergrösserten.

Es entsprachen also:

(26)
$$\left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ Funken in 3 Flaschen dem Potential } 5464 \text{ Dan.} = 20,44 \text{ C. G. S.} \\ 10 \text{ " " " " " } 5053 \text{ " } = 18,90 \text{ " } \end{array} \right.$$

während ich früher (§ 2) für letzteren Werth 5000 Daniells oder nahezu dasselbe gefunden hatte.

Die Capacitäten der Batterie von 3 Flaschen und 6 Flaschen wären demnach im Verhältniss:

$$\frac{C_3}{C_6} = \frac{16,556}{2 \cdot 17,904} = 0,4623$$

während die Bestimmungen mit der 44gliedrigen Chromsäurekette 0,4416 oder auch nahezu dasselbe ergeben hatten.

Es spricht diese Uebereinstimmung für die Berechtigung aus der Anzahl der Funken der Maassflasche auf die electrische Spannung der inneren Belegung der Batterie zu schliessen.

In ähnlicher Weise liess sich die electrische Potentialdifferenz messen, welche für verschiedene Schlagweiten bei dem von mir benutzten Funkenmikrometer nöthig war, um eine Entladung herbeizuführen.

Die innere Belegung der Flintglasbatterie wurde gleichzeitig mit dem Schraubenelectrometer von Sir W. Thomson, dem Righi'schen Reflexionselectrometer und der isolirten Kugel des Funkenmikrometers verbunden, während die andere Kugel und die äussere Belegung zur Erde abgeleitet waren. Während man die Holtz'sche Maschine drehte und die Leydener Batterie lud, beobachtete man das Righi'sche Reflexionselectrometer und regelte das Spiel der Maschine so, dass der Fernrohrfaden langsam über die Scala fortrückte, ohne dass die Electrometernadel in Schwingungen gerieth. Bei einer bestimmten Ablenkung ϱ des Reflexions-

electrometers sprang der Funken zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers über, und die Nadel ging in die Ruhelage zurück. Es wurde dann das Funkenmikrometer ausgeschaltet, und die Stellung des Schraubenelectrometers bestimmt, welche der Ablenkung ϱ des Reflexionselectrometers entsprach. Der Werth der Potentialdifferenz P der beiden Kugeln des Funkenmikrometers ist dann nach Gl. (21) und (24) (§ 44) in absolutem Maass zu berechnen.

Mehrere Versuchsreihen mit frisch polirten Messingkugeln von 20 mm Durchmesser ergaben im Mittel folgende Resultate.

Tabelle 44.

Schlag- weite	Messingkugeln von 20 mm Durchmesser		Ebene Platten		
	Schrauben- electrom.	Potentialdifferenz	Macfarlane ¹⁾	Baille ²⁾	
	r	P	P	P	
mm	rev	Daniell	C.G.S.	C.G.S.	C.G.S.
1	10,44	3950	14,78	11,69	14,67
2	20,62	7056	26,39	19,05	25,51
3	30,18	9976	37,31	26,06	35,35
4	38,39	12475	46,69	32,93	44,77
5	46,87	15070	56,35	39,75	54,47
6	55,86	17810	66,62	46,52	63,82
7	63,41	20120	75,25	53,28	73,78
8	70,98	22430	83,89	60,02	84,86

In der vorstehenden Tabelle habe ich der Vergleichung wegen auch die Potentialdifferenzen aufgeführt, welche für die Schlagweiten zwischen ebenen oder schwach gewölbten Metallflächen in Luft von anderen Beobachtern bei ähnlichen Bestimmungen gefunden worden sind, und von denen die Messungen von Baille mit den meinigen nahezu übereinstimmen.

Nach meinen Messungen würde entsprechen einer Potentialdifferenz von:

5000 Daniell'schen Elementen eine Schlagweite von 1,338 mm, während für die gleiche Potentialdifferenz zwischen ebenen oder schwach gewölbten Flächen gefunden wurde von:

1) Macfarlane, Phil. Mag. (5) 10. p. 394. 1880. Beibl. 5. p. 68.

2) Baille Compt. rend. 94. p. 39. 1882. Beibl. 6. p. 398.

Sir William Thomson ¹⁾	1,153 mm,
Warren de la Rue und Hugo Müller ²⁾	1,854 „
A. Macfarlane ³⁾	1,954 „

Meine Messungen stimmen auch mit denen von Warren de la Rue und Hugo Müller überein, welche eine Chlor-silberkette von 11000 Elementen für ihre Versuche benutzten; dagegen nur wenig mit den Messungen von Macfarlane, die auch von den Messungen der anderen Beobachter bedeutend abweichen.

Uebrigens fand ich bei ähnlichen mit Sorgfalt wiederholten Bestimmungen für frisch polierte Kugeln mehrfach ähnliche Werthe der Potentialdifferenz, wie sie in Tab. 44 angegeben sind. Die grössten Abweichungen kamen bei 1 mm Schlagweite vor, wo auch zufällige, durch kleine Staub-theilchen veranlasste, Störungen den grössten Einfluss haben müssen.

§ 46. Cylindrische Thermometercondensatoren. Nennt man wieder wie in § 43 R_1 und R_2 den inneren und äusseren Radius eines Glascylinders, K die Dielectricitäts-constante des Glases, so wird die Flächeneinheit der inneren und äusseren Cylinderfläche mit einer Kraft p_1 oder p_2 nach dem Inneren des Glases hingetrieben, die ich den elektrischen Druck der inneren oder äusseren Belegung nennen will. Wird die Potentialdifferenz der Belegungen mit P bezeichnet, so ist⁴⁾:

$$(27) \quad p_1 = \frac{K}{8\pi} \frac{P^2}{R_1^2 \left(\log \operatorname{nat} \frac{R_2}{R_1} \right)^2}, \quad p_2 = \frac{K}{8\pi} \frac{P^2}{R_2^2 \left(\log \operatorname{nat} \frac{R_2}{R_1} \right)^2}.$$

Diese Werthe sind in die aus Gl. (2) und (6) § 41 folgende Gleichung:

$$(28) \quad \frac{dv}{v} = \frac{1}{E} \left(M p_1 - (M+1) p_2 + \frac{1}{2} (M+1) (p_1 - p_2) \right)$$

1) Sir W. Thomson, Papers on electrostat. p. 259. 1872.

2) Warren de la Rue and Hugo Müller, Phil. Trans. 169. (1) p. 74. und 119. 1877. J. D. Everett, Units and physical constants. p. 141. 1879.

3) Macfarlane, Phil. Mag. (5) 10. p. 394. 1880. Beibl. 5. p. 68.

4) Maxwell, Electric. 1. § 111, 126.

einzusetzen, um die durch electrische Druckkräfte herbeigeführte Volumendilatation zu erhalten, wenn diese ebenso wirkten, wie gewöhnliche mechanische Druckkräfte. Dabei ist nach Gl. (3) und (27):

$$(29) \quad M = \frac{R_1^2}{R_2^2 - R_1^2}, \quad \frac{M+1}{M} = \frac{R_2^2}{R_1^2} = \frac{p_1}{p_2},$$

$$Mp_1 = (M+1)p_2, \quad p_1 = (M+1)(p_1 - p_2),$$

und die Gl. (28) wird:

$$(30) \quad \frac{\Delta v}{v} = \frac{1}{2} \frac{p_1}{E} = \frac{5}{16 \cdot \pi E} \frac{K}{R_1^2} \frac{P^2}{\left(\log \operatorname{nat} \frac{R_2}{R_1} \right)^2},$$

oder angenähert:

$$(31) \quad \frac{\Delta v}{v} = \frac{5}{16 \cdot \pi E} \frac{K}{D^2} \frac{P^2}{D^2},$$

wo $D = R_2 - R_1$ die Dicke der cylindrischen Glaswand bezeichnet.

Nennt man Δl die von den electrischen Druckkräften herbeigeführte Verlängerung des Cylinders von der Länge l , so ist:

$$(32) \quad \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{2} \frac{\Delta v}{v},$$

$$(32_a) \quad = \frac{5}{8} \frac{p_1}{E}.$$

Diese von der Theorie geforderte, durch Gl. (32) ausgedrückte Beziehung haben in der That meine früheren, § 28 beschriebenen und in Tabelle 30 zusammengestellten Versuche ergeben.

Die in jenen Versuchen beobachteten Volumendilatationen können nun mit den nach Gl. (30) berechneten verglichen werden.

Es wurde damals die Leydener Batterie aus 6 Flaschen von der Capacität C mit q Funken der Maassflasche geladen und mit der inneren Belegung des cylindrischen Thermometercondensators von der Capacität c verbunden. Dann ist nach Gl. (26) § 45:

$$(33) \quad P = \frac{C}{C+c} \frac{q}{10} \cdot 18,90.$$

C wurde mit der § 10 beschriebenen Methode $II = 5,569 C_{17}$ gefunden. Die Werthe der Constanten c K und der Röhren-

dimensionen sind in Tabelle 42 § 43, die der Elasticität E in Tabelle 39 § 41 gegeben. Die Röhrenradien sind bei der Rechnung in den für P benutzten Einheiten, also in Centimetern zu nehmen. Der Elasticitätscoefficient E der letzten Spalte von Tabelle 39 misst die bei der Längendilatation Eins von einem Querschnitt von 1 qmm ausgeübte elastische Zugkraft in Kilogrammen. Die dort angeführten Zahlen sind also noch mit 10^5 und der Schwerkraft $g = 980,9$ cm zu multipliciren.

Die in dieser Weise berechneten Werthe sind in Tabelle 45 mit den beobachteten Werthen der Volumendilatation zusammengestellt. Uebrigens findet man mit der angenäherten Formel (31) nahezu dieselben Zahlen.

Tabelle 45.

Electrische Volumenänderung bei cylindrischen
Thermometercondensatoren aus Flintglas.
(Leydener Batterie von sechs Flaschen.)

$$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6.$$

Nr.	$q = 20$		$q = 40$		$q = 60$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
57	—	—	1,715	2,377	2,674	5,348
58	0,355	0,487	0,976	1,948	1,339	4,384
54	0,291	0,435	0,764	1,742	1,369	3,919
59	—	—	—	—	0,754	1,644
56*	0,129	0,221	0,412	0,886	0,893	1,993

Die berechneten Werthe sind bedeutend grösser, zum Theil doppelt so gross wie die beobachteten.

Da die bei jenen Versuchen beobachtete Längendilatation $\frac{1}{3}$ der beobachteten Volumendilatation betrug, so würde auch die beobachtete Längendilatation erheblich kleiner als die aus den electricischen Druckkräften mit Hülfe von Gl. (33) berechnete sein.

Dieser Unterschied könnte möglicherweise davon herröhren, dass das Glas der benutzten Leydener Batterie aus deutschem Glase nicht genügend isolirt hätte, und dass deshalb P mit Gl. (33) grösser gefunden wurde, als es in Wirklichkeit war.

Ich habe daher noch eine Versuchsreihe durchgeführt, bei welcher die oben erwähnte Fehlerquelle vermieden war. Der Thermometercondensator wurde in eine Metallrinne mit schmelzendem Schnee gebracht, welche durch untergelegte Siegellackstangen isolirt war. Innere und äussere Belegung des Thermometercondensators *A* (Fig. 4) konnten durch einen Commutator *C* mit der inneren Belegung der Leydener Batterie *B* von acht Flintglasflaschen verbunden werden, während die andere Belegung, wie die äussere Belegung der Leydener Batterie, zur Erde abgeleitet war. Mit der inneren Belegung der Leydener Batterie waren gleichzeitig noch das Schraubenelectrometer *T* von Sir W. Thomson, ein Righi'sches Reflexionselectrometer *R* von passender Empfindlichkeit und die Holtz'sche Maschine verbunden.

Die Leitung zwischen Commutator und Erde enthielt eine mit destillirtem Wasser gefüllte Flintglasröhre *W* mit Platinelectroden und einen sehr empfindlichen Spiegelmultiplikator *M* mit 12000 Windungen und astasirter Magnettadel. Für gewöhnlich war letzterer durch eine Nebenschliessung *N* ausgeschaltet.

Durch Drehen der Holtz'schen Maschine bei gleichzeitiger Beobachtung des Reflexionselectrometers wurde die Leydener Batterie bis zu einem etwas höheren electricischen Potential, als beabsichtigt war, geladen. Durch Berührung der inneren Belegung mit einem leinernen Taschentuch wurde dann allmählich soviel Electricität fortgenommen, bis das Schraubenelectrometer den gewünschten Stand hatte, und durch eine Wendung des Kopfes unmittelbar darauf der Stand des Thermometercondensators in der früher (§ 2) beschriebenen Weise mit Mikroskop und Ocularmikrometer abgelesen.

Es wurde sehr nahe dieselbe Volumenänderung gefunden, mochte die innere Belegung der Leydener Batterie mit positiver oder negativer Electricität geladen und die innere oder äussere Belegung des Thermometercondensators zur Erde abgeleitet sein. Im Folgenden ist der Mittelwerth dieser verschiedenen Bestimmungen angegeben.

Der Werth des Potentials *P* der Gl. (30) war durch

die Ablesung r des Schraubenelectrometers in absolutem Maasse bekannt (§ 44), und liess sich die Grösse der von den electricischen Druckkräften bewirkten Volumenänderung nach Gl. (30) berechnen.

Tabelle 46.

Electriche Volumenänderung bei cylindrischen Thermometercondensatoren aus Flintglas.

(Sir W. Thomson's Schraubenelectrometer.)

$$\frac{Av}{v} \cdot 10^6.$$

Nr.	$r = 20 \text{ rev}$		$r = 40 \text{ rev}$		$r = 60 \text{ rev}$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
57	0,218	0,406	1,103	1,450	2,256	3,135
58	0,195	0,375	0,834	1,338	1,915	2,892
55*	0,208	0,404	0,955	1,441	—	—
54	0,204	0,330	0,893	1,178	2,137	2,548
59	0,115	0,195	0,550	0,481	—	—
$r = 30 \text{ rev}$		$r = 50 \text{ rev}$				
55	0,446	0,689	1,346	1,798	—	—

Eine Vergleichung der beobachteten und berechneten Werthe zeigt wieder die letzteren bedeutend grösser, wenn auch von derselben Ordnung wie die ersteren.

§ 47. Bei den kugelförmigen Thermometercondensatoren, welche vor der Lampe geblasen waren, und deren Glaswand nicht überall gleiche Dicke hatte, benutzte ich eine etwas andere Art der Berechnung, als bei den cylindrischen Condensatoren.

Nennt man wieder R_1 und R_2 den inneren und äusseren Radius der Hohlkugel aus Glas mit der Dielectricitätskonstante K , so ist bei der Potentialdifferenz P der Belegungen der electriche Druck auf die Flächeneinheit der inneren und äusseren Kugelfläche durch die Gl. gegeben.¹⁾

$$(34) \quad P_1 = \frac{K R_2^2}{8\pi R_1^2} \frac{P^2}{(R_2 - R_1)^2} \quad P_2 = \frac{K R_1^2}{8\pi R_2^2} \frac{P^2}{(R_2 - R_1)^2}$$

1) Maxwell, Electricity. 1. § 125.

oder wenn man berücksichtigt, dass die Wandstärke $D = R_2 - R_1$ klein gegen den mittleren Radius R ist, angenähert durch:

$$(35) \quad p_1 = \frac{K}{8\pi} \frac{P^2}{D^4} \left(1 + \frac{2D}{R}\right), \quad p_2 = \frac{K}{8\pi} \frac{P^2}{D^4} \left(1 - \frac{2D}{R}\right).$$

$$(36) \quad p_1 - p_2 = \frac{K}{8\pi} \frac{P^2}{D^4} \cdot \frac{4D}{R} = p \cdot \frac{4D}{R}.$$

Die Erfahrung zeigte, dass eine Abnahme des inneren oder eine Zunahme des äusseren Druckes um gleiche Grössen auch dieselbe Volumenänderung hervorbrachte. Man kann die Volumenänderung Δv aus zwei Theilen bestehend ansehen, von denen der erste Theil Δv_1 durch einseitigen Druck von der Grösse $p_1 - p_2$; der andere Theil Δv_2 durch zweiseitigen Druck von der Grösse p hervorgebracht ist, wobei diese Druckkräfte die durch Gl. (36) gegebene Grösse haben.

Durch besondere Versuche (Tab. 40 § 42) habe ich die Änderung der Volumeneinheit μ_1 oder μ_2 bestimmt für die verschiedenen Apparate bei ein oder zweiseitigem (hydrostatischen) Druck von einer Atmosphäre. Werden die elektrischen Druckkräfte wie gewöhnlich im C. G. S. System gemessen, so ist auch für den Druck einer Atmosphäre der Druck von $76 \cdot 13,6 = 1034$ gr auf 1 qcm zu nehmen, und es ist:

$$(37) \quad \frac{\Delta v_1}{v} = \frac{p_1 - p_2}{1034 \cdot 981} \cdot \mu_1, \quad \frac{\Delta v_2}{v} = \frac{p}{1034 \cdot 981} \mu_2$$

oder nach Gl. (36):

$$(38) \quad \frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta v_1}{v} + \frac{\Delta v_2}{v} = \frac{p}{1034 \cdot 981} \left(\mu_1 \frac{4D}{R} + \mu_2 \right).$$

$$(39) \quad \frac{\Delta v}{v} = \frac{K}{8\pi \cdot 1034 \cdot 981} \left(\mu_1 \frac{4D}{R} + \mu_2 \right) \frac{P^2}{D^4}.$$

K ist in § 43 bestimmt worden und aus Tabelle 42 zu entnehmen. Die Dimensionen der Kugeln, sowie μ_1 und μ_2 sind in Tabelle 40 § 42 gegeben.

Der Werth der Potentialdifferenz P ist bei den Versuchen mit der Leydener Batterie von sechs oder drei Flaschen, die mit q Funken der Maassflasche geladen war und mit dem Thermometercondensator von der Capa-

ität c verbunden wurde (§ 6 Tab. 5), wie in Gl. (33) § 46 durch die Ausdrücke gegeben:

$$P = \frac{5,569}{5,569 + c} \cdot \frac{q}{10} \cdot 18,90 \quad \dots \quad \text{bei sechs Flaschen,}$$

$$P' = \frac{2,460}{2,460 + c} \cdot \frac{q}{5} \cdot 20,44 \quad \dots \quad \text{bei drei Flaschen.}$$

Die in dieser Weise für einige Apparate berechneten Volumenänderungen sind mit den beobachteten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 47.

Electrische Volumenänderung von kugelförmigen Thermometercondensatoren.

$$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6.$$

Sechs Leydener Flaschen.

Nr.	$q = 10$		$q = 20$		$q = 40$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
30	2,984	2,098	9,865	8,312	—	—
18	2,300	2,035	7,278	8,140	—	—
17	0,940	1,418	3,149	5,672	12,82	22,69
61	0,287	0,696	0,866	2,782	3,485	11,48
60	0,069	0,219	0,273	0,876	1,145	3,51

Drei Leydener Flaschen.

Nr.	$q = 5$		$q = 10$		$q = 20$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
30	—	—	—	—	—	—
18	1,559	1,310	5,403	5,240	—	—
17	—	—	2,989	4,700	10,45	20,80
61	0,264	0,577	0,728	2,308	2,678	9,230
60	0,083	0,202	0,281	0,809	1,028	3,237

Bei der Berechnung der Versuche, wo die Volumenänderung für verschiedene Schlagweiten gemessen wurde, ist für P der Werth aus Tabelle 44 § 45 zu entnehmen.

Tabelle 48.

Electrische Volumenänderung
von kugelförmigen Thermometercondensatoren.

$$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6.$$

Nr.	Schlagweite von							
	1 mm		2 mm		3 mm		4 mm	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.

Englisches Flintglas.

	Vol.							
30	2,883	2,841	10,67	7,464	—	—	—	—
18	1,310	2,965	3,960	7,549	8,071	15,07	—	—
23	0,980	1,756	3,014	5,599	6,110	11,19	—	—
22	0,739	1,287	2,662	3,945	7,025	7,881	11,77	12,34
17	0,742	1,216	2,042	3,878	3,608	7,749	5,889	12,13
61	0,149	0,585	0,738	1,866	1,658	3,730	2,950	5,841
60	0,058	0,165	0,190	0,526	0,554	1,051	0,744	1,644

Thüringer Glas.

	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.
8	0,441	0,461	1,747	1,470	4,059	2,936	8,250	4,598
9	0,548	0,926	2,299	2,955	5,277	5,803	7,870	9,245
34	1,982	2,457	5,266	7,834	>19,68	15,65	—	—

Nr.	Schlagweite von							
	5 mm		6 mm		7 mm		8 mm	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.

Englisches Flintglas.

	Vol.							
17	8,592	17,68	—	—	—	—	—	—
61	4,372	8,509	6,046	11,90	—	—	—	—
60	1,028	2,396	1,524	3,349	2,252	4,273	2,593	5,306

Endlich habe ich noch für eine Reihe kugelförmiger Thermometercondensatoren, wie bei den cylinderförmigen in § 46, bei 0° die Volumenänderung gemessen und gleichzeitig mit dem Schraubenelectrometer die Potentialdifferenz der Belegungen bestimmt. Beobachtete und nach Gl. (37), (21) und (24) berechnete Werthe der Volumendilatation sind in Tabelle 49 zusammengestellt.

Tabelle 49.

Electr. Volumenänderung von kugelförmigen Thermometercondensatoren.

$$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$$

Schraubenelectrometer.

Nr.	$r = 10 \text{ rev}$		$r = 20 \text{ rev}$		$r = 30 \text{ rev}$		$r = 40 \text{ rev}$	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.

Englisches Flintglas

	Vol.							
30	1,073	2,181	7,916	7,070	—	—	—	—
18	1,022	2,205	3,449	7,148	8,198	14,90	—	—
23	0,794	1,637	2,777	5,303	6,040	11,06	—	—
22	0,688	1,153	2,116	3,736	4,741	7,794	—	—
17	0,520	1,183	1,720	3,673	3,720	7,663	4,930	13,10
61	0,251	0,546	0,900	1,768	1,937	3,689	3,222	6,309
60	0,077	0,154	0,250	0,498	0,554	1,039	0,963	1,776

Thüringer Glas

8	0,375	0,429	1,390	1,392	4,564	2,904	9,059	4,966
9	0,536	0,863	2,157	2,799	5,439	5,838	11,32	9,984
34	3,448	2,290	12,290	7,420	—	—	—	—

Schraubenelectrometer.

Nr.	$r = 50 \text{ rev}$		$r = 60 \text{ rev}$	
	beob.	ber.	beob.	ber.

Englisches Flintglas

	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.
17	9,77	20,02	14,74	28,34
61	—	—	7,021	13,65
60	—	—	1,996	3,85

Die electrischen Druckkräfte auf die innere und äussere Belegung der Condensatoren sind viel grösser und viel mehr voneinander verschieden, als ich ursprünglich mit Rücksicht auf die geringe Dicke der Glaswand und den grossen Durchmesser der benutzten Glaskugel vermuthet hatte.

Um einen Anhaltspunkt für dieselben zu geben, habe ich den mittleren Druck p auf beide Belegungen und den Ueberschuss des Druckes der inneren über den der äusseren Belegung $p_1 - p_2$ bei dem Kugelcondensator Nr. 17 für verschiedene Potentialdifferenzen P der Belegungen in Tabelle 50 zusammengestellt. Dieselben geben gleichzeitig die grössten electrischen Druckkräfte p und $p_1 - p_2$, denen ich meine Apparate bei diesen Versuchen ausgesetzt habe.

Tabelle 50.

Thermometercondensator Nr. 17.

Durchmesser $2R = 47,1$ mm.Wanddicke $D = 0,846$ mm.Dielectricitätsconstante $K = 13,54$.

Schrauben-electrometer r	Electr. Druck in Atmosphären		Potentialdifferenz der Belegungen P	
	einseitig $p_1 - p_2$	zweiseitig p	C.G.S.	Daniells
rev	Atm.	Atm.		
10	0,0053	0,0904	14,27	3815
20	0,0172	0,2929	25,68	6868
30	0,0359	0,6110	37,10	9919
40	0,0614	1,045	48,52	12970
50	0,0938	1,596	59,94	16080
60	0,1328	2,260	71,36	19070

Alle diese nach verschiedenen Methoden angestellten Versuche zeigen, wie bei den cylinderförmigen Condensatoren für Flintglas im allgemeinen eine viel kleinere, oft nur halb so grosse, Volumendilatation stattfindet, als sie aus den electrischen Druckkräften mit Hülfe der oben angegebenen Theorie berechnet werden kann.

Bei Thüringer Glas, wo übrigens auch in verschiedenen Versuchsreihen unter scheinbar gleichen Bedingungen die Volumendilatation grössere Schwankungen zeigte, ist der Unterschied von beobachteten und berechneten Werthen nicht so auffallend, wie bei Flintglas.

Immerhin sind die berechneten Volumenänderungen von derselben Ordnung, wie die beobachteten, und es ist bei den kugelförmigen Condensatoren auch die der Rechnung zu Grunde liegende Annahme einer gleichförmigen Wandstärke nicht erfüllt. Bei den in § 46 beschriebenen Versuchen mit cylinderförmigen Condensatoren ist aber eine grössere Ungleichheit der Wandstärke, welche den grossen Unterschied der beobachteten und berechneten Werthe erklären könnte, nicht wohl anzunehmen.

Die durch den Multiplicator M vom Thermometercondensator zur Erde abfließenden Entladungsströme hatten bei gleicher Potentialdifferenz der Belegungen (oder gleichem r am Schraubenelectrometer) verschiedene Grösse und bald normale, bald anormale Richtung, je nachdem \pm Electricität

auf der Innen- oder Aussenseite des Thermometercondensators war, ähnlich wie dies früher § 38 von mir bei einigen kugelförmigen und cylindrischen Condensatoren beschrieben worden ist. Man kann also nicht die electrische Kraft im Inneren des Glases constant setzen.

Ich möchte aber ausserdem schon an dieser Stelle darauf hinweisen, dass die Bestimmung der Dielectricitätsconstante K aus der Capacität der Thermometercondensatoren nicht einwurfsfrei ist; dass ferner bei der Rechnung vorausgesetzt wurde, der electrischen Zugkraft \neq den electrischen Kraftlinien entspräche eine electrische Querdilatation, welche wie bei gewöhnlichen Zugkräften $\frac{1}{4}$ der longitudinalen Contraction betrüge, während wahrscheinlich für electrische Kräfte die Contraction \neq und die Dilatation \perp zu den electrischen Kraftlinien gleich gross sind. Ich werde auf diesen Punkt später noch ausführlicher zurückkommen.

§ 48. Bei den Condensatoren aus Glimmerplatten, wie sie in § 12 beschrieben und in Fig. 3 abgebildet sind¹⁾, ist eine sehr dünne kreisförmige Glimmerplatte vom Durchmesser 2ϱ auf einen Glastrichter gekittet. Innere und äussere Belegung des Glimmercondensators sind von dem Wasser im Inneren des Glastrichters (etwa 60 gr) und dem Goldblatt auf der Aussenseite der Glimmerplatte gebildet. Bei dem Electrisiren des Wassers oder der inneren Belegung der Glimmerplatte, deren äussere Belegung zur Erde abgeleitet ist, wirken starke electrische Kräfte auf die sehr dünne Glimmerplatte, während die electrischen Kräfte auf die 3 mm dicke Glaswand des Trichters so gering sind, dass man sie vernachlässigen kann.

Es entsteht also zunächst die Frage, welche Volumenänderung erfährt der mit Wasser gefüllte Hohlraum v , der von Glastrichter und Glimmerplatte begrenzt ist, wenn die Glimmerplatte allein einem (hydrostatischen) Druck von einer Atmosphäre ausgesetzt wird.

Diese Aufgabe lässt sich in der Weise lösen, dass man die Volumenänderung Δv_{11} oder Δv_{22} bestimmt, wenn Glim-

1) Quincke, Wied. Ann. 10. Taf. II Fig. 3. 1880.

mer und Glas dem ein- oder zweiseitigen Druck ausgesetzt werden, und wenn man von dieser Volumenänderung diejenige abzieht, die dem Glase allein zukommt.

Die Volumenänderung Δv_{11} oder Δv_{22} wurde, wie bei den kugelförmigen Thermometercondensatoren § 42 bestimmt, indem man mit dem Quecksilbermanometer den Druck im Inneren der Capillarröhre änderte und diese Druckänderung Δp_{11} mass, oder indem man den Apparat unter die Glocke der Luftpumpe brachte und den Druck innerhalb und außerhalb um eine mit dem Quecksilbermanometer gemessene Grösse Δp_{22} veränderte. Dann ist die durch die Gestaltänderung des Glases und Glimmers bei ein- oder zweiseitigem Druck von 1 Atmosphäre herbeigeführte Volumendilatation des Hohlraumes μ_{11} oder μ_{22} durch die mit Gl. (8) und (9) § 42 analogen Gleichungen gegeben:

$$(40) \quad \mu_{11} = \frac{\Delta v_{11}}{v} \frac{760}{\Delta p_{11}} - w, \quad \mu_{22} = \frac{\Delta v_{22}}{v} \frac{760}{\Delta p_{22}} - w,$$

wo $w = 0,000\,047$ wieder die Volumenzunahme der Volumeneinheit Wasser bedeutet, wenn der Druck um eine Atmosphäre abnimmt. Die Versuche unterscheiden sich von den früheren nur dadurch, dass sie nicht bei 0° , sondern bei gewöhnlicher Temperatur angestellt wurden, weil die vergoldeten Glimmercondensatoren nicht in Eiswasser gestellt werden konnten.

Die Volumendilatation μ_{01} oder μ_{02} , wenn das Glas des Glastrichters allein ein- oder zweiseitigem Druck ausgesetzt wird, muss dieselbe sein, wie bei einem Doppeltrichter aus Glas, dessen beide Hälften ohne Glimmerplatte mit den Öffnungen aufeinander gekittet sind. Freilich lassen sich diese Grössen nicht an dem Trichter des Glimmercondensators selbst, sondern nur an zwei anderen ähnlichen Trichtern bestimmen.

Dieselben wurden mit dem auch für die Glimmerapparate benutzten Kitt aus Schellack und Canadabalsam aufeinander gekittet. Das Rohr des unteren Trichters war zugeschmolzen und mit Kork in einen kleinen Holzrahmen eingesetzt, der als Träger diente (Fig. 5). Der Apparat wurde mit ausgekochtem und unter Abschluss der Luft erkalteten Wasser

gesetzt
jenige
e bei
immt,
ek im
erung
locke
usser-
frösse
erung
Druck
des
§ 42

men-
atmo-
den
i ge-
olde-
rden

des
setzt
aus
Defi-
diese
tors
be-

rate
nder
lzen
der
sge-
sser

gesetzt. Aus dem Gewicht des Wassers ergab sich der Hohlraum des Doppeltrichters. In das Glasrohr des oberen Trichters wurde eine verticale Capillarröhre von bekannten Dimensionen (vgl. § 2) eingekittet. Dieser Doppeltrichterapparat wurde in einen Metallbecher mit Eiswasser gesetzt, wie die kugelförmigen Thermometercondensatoren (§ 42), und der Druck auf die innere oder beide Seiten der Glaswand mit Hülfe der Luftpumpe um eine am Quecksilbermanometer gemessene Grösse Δp_{01} oder Δp_{02} geändert. Nennt man Δv_{01} oder Δv_{02} die Volumina, um welche der Wassermeniscus im Capillarrohr bei der Druckabnahme Δp_{01} oder Δp_{02} steigt, so ist die Volumendilatation, welche durch einseitigen oder zweiseitigen Druck von einer Atmosphäre auf die Glaswand hervorgebracht wird, durch die Gleichungen gegeben:

$$(41) \quad \mu_{01} = \frac{\Delta v_{01}}{v} \frac{760}{\Delta p_{01}} - w_0, \quad \mu_{02} = \frac{\Delta v_{02}}{v} \frac{760}{\Delta p_{02}} - w_0,$$

$w_0 = 0,000\,050$ ist die Volumenzunahme der Volumeneinheit Wasser von 0° , wenn der Druck um eine Atmosphäre abnimmt.

Die gesuchte Volumendilatation des Glimmercondensators durch einseitigen oder zweiseitigen Druck von einer Atmosphäre auf die Glimmerplatte allein ist dann:

$$(42) \quad \mu_1 = \mu_{11} - \mu_{01}, \quad \mu_2 = \mu_{22} - \mu_{02}.$$

Als Mittel aus mehreren Versuchsreihen erhielt ich:

$$(43) \quad \mu_{01} = 0,000\,066\,65, \quad \mu_{02} = 0,000\,000\,88.$$

Auch bei Abnahme des zweiseitigen Druckes verkleinerte sich der Hohlraum des Doppeltrichters ein wenig. Für einen Doppeltrichter ohne Kittung, nur aus Glas, wäre, der Gl. (11) § 42 entsprechend, $\mu_{02} \cdot 10^6 = -3$ zu erwarten gewesen oder eine Volumenabnahme bei Zunahme des Druckes. Möglicher Weise ist diese anormale Volumenänderung durch eine Gestaltsänderung des gekitteten Doppeltrichters hervorgerufen worden.

Uebrigens haben μ_{01} und μ_{02} einen geringeren Einfluss auf die Bestimmung der Grössen μ_1 und μ_2 als andere Fehlerquellen, wie elastische Nachwirkung der Glimmerplatte oder die Reibung und der capillare Druck der Flüssigkeitskuppe in der Capillarröhre, deren Durchmesser 0,4 bis 0,9 mm betrug. Da schon sehr geringe einseitige Druckkräfte den

Stand der Flüssigkeitskuppe in der Capillarröhre ändern, so habe ich bei diesen Apparaten auf die Wasserkuppe der Capillarröhre eine kleine Schicht Alkohol gebracht. Durch diesen Kunstgriff werden die Reibung und der capillare Druck der Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr kleiner und weniger veränderlich durch zufällige Verunreinigungen der Flüssigkeitsoberfläche. Die Flüssigkeitskuppe im Capillarrohr sank durch das Aufbringen des Alkohols um 30 mm oder mehr, blieb aber dann constant¹⁾ während die von den electrischen Kräften bewirkte Verschiebung höchstens 10 mm betrug.

Die Dielectricitätsconstante der verschiedenen Glimmerplatten ist oben § 43 bestimmt worden und aus Tabelle 42 zu entnehmen.

Der Krümmungsradius R der Glimmerplatten wurde aus der mit dem Ophthalmometer gemessenen Grösse des Spiegelbildes eines runden Objectes bestimmt; doch ist zu bemerken, dass die Krümmung in verschiedenen Richtungen etwas verschieden und so unregelmässig war, dass der in Tabelle 51 angegebene Werth nur als angenähert richtig betrachtet werden kann.

Nimmt man trotzdem an, dass die Glimmerplatte ein Kugelschalenstück von dem Radius R gebildet habe, so lässt sich mit der Gl. (35) wie bei den kugelförmigen Thermometercondensatoren angenähert der Ueberschuss $p_1 - p_2$ des electrischen Druckes der inneren Belegung über den der äusseren, oder der mittlere Druck p auf beide Belegungen der Glimmerplatte berechnen. Die Gleichungen (37) geben dann die durch den Drucküberschuss der inneren Belegung hervorgerufenen Volumendilatation $\Delta v_1/v$ oder die von dem zweiseitigen Druck herrührende Volumendilatation $\Delta v_2/v$.

In der folgenden Tab. 51 sind die bei den drei Glimmercondensatoren Nr. 8, 5 und 7 für verschiedene Potentialdifferenzen P beobachteten Volumendilatationen mit den in der angegebenen Weise berechneten Grössen $\Delta v_1/v$ und $\Delta v_2/v$ zusammengestellt. Der Glimmercondensator war in der

1) Vgl. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 54. 1870.

Fig. 4 skizzirten Weise mit der Leydener Batterie und dem Schraubenelectrometer verbunden.

Tabelle 51.

Volumenänderung von Glimmercondensatoren.

Nr.	Wandstärke <i>D</i>	Durchmesser <i>2φ</i>	Krümmungsradius <i>R</i>	Volumendilatation durch hydrost.	
				einseitigen Druck von einer Atmosphäre $\mu_1 \cdot 10^6$	zweiseitigen Druck $\mu_2 \cdot 10^6$
8	0,0386	62,0	800	74516	-51,54
5	0,0658	62,6	1112	45962	-50,27
7	0,0870	63	1000	22182	-35,80

$r_0 + r$	Potentialdiff. der Belegungen <i>P</i>	Electrischer Druck in Atmosphären						
		einseitig			zweiseitig			
	$(p_1 - p_2) \cdot 10^6$	Nr. 8	Nr. 5	Nr. 7	<i>P</i>	Nr. 8	Nr. 5	Nr. 7
rev	C.G.S. Daniells					Atm.	Atm.	Atm.
8,01	9,14	2444	291	135	108	1,507	0,570	0,311
13,01	14,85	3970	767	356	285	3,974	1,503	0,820
18,01	20,56	5496	1470	682	547	7,617	2,881	1,572
23,01	26,26	7023	—	1114	893	—	4,703	2,566

$r_0 + r$	Electrische Volumenänderung berechnet für								
	beobachtet			einseitigen Druck		zweiseitigen Druck			
	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v_1}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta v_2}{v} \cdot 10^6$	Nr. 8	Nr. 5	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 5	Nr. 7
rev	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.	Vol.
8,01	24,01	5,35	2,21	21,68	6,20	2,40	-77,64	-28,64	-11,14
13,01	70,49	15,21	6,43	57,16	16,35	6,33	-204,7	-75,56	-29,37
18,01	142,45	28,64	12,14	109,60	31,34	12,14	-392,5	-144,8	-56,30
23,01	—	47,56	19,61	—	51,17	19,82	—	-236,4	-91,89

$r_0 + r$	$\left(\frac{r_0 + r}{r_0}\right)^2$	Electrische Volumenänderung relativ		
		Nr. 8	Nr. 5	Nr. 7
rev	1	1	1	1
8,01	2,637	2,936	2,844	2,905
13,01	5,056	5,933	5,857	5,309
18,01	8,252	—	8,896	8,851
23,01	—	—	—	—

Theoretisch sollte der Gl. (38) entsprechend:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta v_1}{v} + \frac{\Delta v_2}{v}$$

sein, während angenähert der beobachtete Werth $\Delta v/v$ durch das erste Glied $\Delta v_1/v$ allein dargestellt wird, wenigstens bei den beiden Apparaten Nr. 5 und 7 mit den beiden dickeren Glimmerplatten.

Der zweiseitige electrische Druck p ist wegen der geringeren Dicke weit bedeutender als früher bei den Condensatoren aus Flintglas; die Druckdifferenz $p_1 - p_2$ der inneren und äusseren Belegung (die in der Tab. 51 in Milliontel Atmosphären angegeben ist) dagegen viel geringer, wie dort.

Die kleine Zusammenstellung am Schluss der Tabelle zeigt, dass die beobachteten Volumenänderungen nicht proportional dem in der zweiten Spalte aufgeführten Quadraten der Potentialdifferenz der Belegungen sind, sondern schneller als diese zunehmen, und zwar um so mehr, je dünner die Glimmerplatte ist.

Die Abweichungen werden noch bedeutender, wenn man Flüssigkeit aus dem Hohlraum des Glimmercondensators fortnimmt und den hydrostatischen Druck verkleinert, unter welchem die Innenseite der Glimmerplatte steht. Es ändert sich dann die Krümmung der Glimmerplatte; dieselbe hört auf, eine Kugelfläche vom Radius R zu bilden, und es kann kommen, dass der mittlere Theil der Glimmerplatte concav, die Ränder convex sind. Ueberwiegt der concave Theil, so verkleinert sich beim Electrisiren der Belegungen der Hohlraum und die Flüssigkeitssuppe im Capillarrohr steigt, anstatt zu sinken. So fand ich, wenn mit h die Höhe der Flüssigkeitssäule im Capillarrohr über dem Rande der Glimmerplatte¹⁾ bezeichnet wird, für verschiedene Werthe P der electrischen Potentialdifferenz der Belegungen folgende Volumenänderungen (s. Tab. 52 p. 585).

Das in der letzten Spalte gegebene Verhältniss der Volumenänderungen stimmt nur für grossen hydrostatischen Druck mit dem Verhältniss 3,241 der Quadrate von P überein.

1) Quincke, Wied. Ann. 10. 1880. Fig. 3. Taf. II.

Tabelle 52.
Glimmercondensator Nr. 5.

h	Electrische Volumenänderung		$\frac{dr}{dv}$
	$\frac{dv}{v} \cdot 10^6$	C.G.S.	
	$P = 14,27$	$\bar{P} = 25,68$	
mm	Vol.	Vol.	
141	12,69	41,47	3,268
35	0,50	2,04	4,116
— 98	— 13,08	— 29,82	2,278

$\frac{P^2}{\bar{P}^2} = 3,241$.

Berücksichtigt man ferner, dass der Stand der Flüssigkeit im Capillarrohr von der elastischen Kraft der Glimmerplatte abhängt, welche nach den Versuchen des § 24 nicht unbedeutend zunimmt bei dem Electrisiren der Belegungen, und dass μ_1 und μ_2 auch in Grösse und Vorzeichen von dem hydrostatischen Druck auf die untere Fläche der Glimmerplatte abhängen und von dem Umstände, ob die Glimmerplatte dem Trichterraum die concave oder convexe Seite zukehrt, so sind vielleicht die Messungen an diesen Glimmercondensatoren fürs erste weniger geeignet, die Theorie der electrischen Druckkräfte mit der Erfahrung zu vergleichen, als die Messungen an den Condensatoren aus Flintglas oder Thüringer Glas.

§ 49. Die electrische Volumenänderung bei längerer Einwirkung electrischer Kräfte wurde für einige kugelförmige Thermometercondensatoren aus Flintglas untersucht.

Die innere Belegung des Thermometercondensators war mit einem Righi'schen Reflexionselectrometer verbunden, die äussere Belegung zur Erde abgeleitet, der Apparat durch Eiswasser auf 0° erhalten.

Um längere Zeit das Potential der inneren Belegung auf einem constanten Werth zu erhalten, wurde dieselbe mit einer Leydener Batterie verbunden und der Electricitätsverlust an die Umgebung durch Auftreten des Rückstandes einer früheren stärkeren Ladung compensirt.

Die Leydener Batterie aus sechs Flaschen von deutschem Glase wurde ziemlich stark, mit 60 bis 100 Funken der Maassflasche geladen, die äussere Belegung zur Erde abgeleitet, die Batterie nach 10 bis 15 Minuten entladen und dann von neuem mit 5 bis 40 Funken der Maassflasche geladen. Die äussere Belegung wurde mit der Erde, die innere mit dem Thermometercondensator verbunden. Bei Beobachtung des Righi'schen Reflexionselectrometers findet sich dann längere Zeit, mehrere Minuten, die Ablenkung der Electrometernadel constant, solange der wieder auftretende Rückstand der früheren Ladung den Electricitätsverlust der neuen Ladung gerade ersetzt. Für diese bestimmte Potentialdifferenz P wurde die Volumenzunahme des Thermometercondensators bestimmt.

Die folgenden von Hrn. G. Olds im Heidelberger Laboratorium angestellten Messungen zeigen, dass die Volumenänderungen des Thermometercondensators langsamer zunehmen als P^2 oder als die Ablenkungen ϱ des Righi'schen Electrometers. Einer Ablenkung ϱ von 100° entsprach eine Potentialdifferenz von 6293 Daniells oder von 23,54 C.G.S.

Tabelle 53.
Volumenänderung kugelförmiger Thermometercondensatoren aus Flintglas bei längerem Electrisiren.

Righi-Electrometer ϱ	Volumendilatation $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{\varrho_1}$	$\frac{\Delta v}{\Delta \varrho_1}$
Flintglasthermometer Nr. 32 ($D = 0,207$ mm)			
31,8	0,974	0,312	0,326
102	2,990	1	1
207,3	5,693	2,032	1,903
261,4	7,525	2,563	2,517
Flintglasthermometer Nr. 17 ($D = 0,346$ mm)			
29,7	0,351	0,834	0,866
89,0	0,961	1	1
179,7	1,859	2,019	1,936
263,7	2,685	2,963	2,796

Righi-Electrometer ϱ	Volumendilatation $\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$	$\frac{\varrho}{\varrho_1}$	$\frac{\Delta v}{\Delta v_1}$
Flintglasthermometer Nr. 60 ($D = 0,591$ mm)			
107,0	0,223	1	1
201	0,460	1,88	1,93
249	0,471	2,327	2,111
489	0,901	4,570	4,036
713	0,328	6,664	5,926

$$P = 2,354 \text{ C.G.S. } \sqrt{\varrho} = 629,3 \text{ Dan. } \sqrt{\varrho}.$$

Bei allmählicher Aenderung der Potentialdifferenz P kommt es häufig vor, dass die Ablenkungen des Righi'schen Electrometers schon abnehmen, wenn die Flüssigkeit im Thermometercondensator noch sinkt.

Vertauscht man den Thermometercondensator mit einem Glasfadenelectrometer (§ 18), so zeigt dies ebenfalls häufig noch eine Zunahme des Ausschlags, wenn die Ablenkung der Electrometernadel schon abnimmt.

Es deutet dies auf eine allmähliche Einwirkung der electrischen Kräfte auf das Glas oder ein allmähliches Eindringen der electrischen Kräfte in das Innere des Glases.

Aus den § 46—49 beschriebenen Versuchen an Glas- und Glimmercondensatoren, deren Resultate in Tab. 45—51 zusammengestellt sind, kann man eine Uebereinstimmung der Wirkung hydrostatischer und electrischer Druckkräfte nicht erkennen, wenn die letzteren proportional dem Quadrat der wirkenden electrischen Kräfte gesetzt werden und proportional der Dielectricitätskonstante der festen Substanz, wie diese aus der Capacität des betreffenden Condensators sich ergibt.

Dagegen sind die Größen der von electrischen und hydrostatischen Druckkräften hervorgebrachten Volumenänderungen des Glases von derselben Ordnung, wenn der electrische Druck \neq den electrischen Kraftlinien gleich dem hydrostatischen Druck ist.

Dass diese Verschiedenheit allein von der verschiedenen elastischen Beschaffenheit oder einer unvollkommenen

Gleichartigkeit des Glases in verschiedenen Richtungen herrühre, ist bei der grossen Anzahl der untersuchten Apparate nicht wohl anzunehmen.

Der Unterschied zwischen Theorie und Erfahrung kann davon herrühren, 1) dass die electrische Kraft an derselben Stelle im Inneren des Glases sich allmählich mit der Dauer der Einwirkung ändert (vgl. § 38 und 47). 2) Dass die Dielectricitätsconstante ungenau bestimmt wurde. 3) Dass bei der Rechnung vorausgesetzt wurde, electrische Längs- und Querdilatation \neq und \perp zu den electrischen Kraftlinien ständen in demselben Verhältniss (§) wie bei den gewöhnlichen mechanischen Zug- oder Druckkräften, während dies Verhältniss nach Maxwell = 1¹⁾, nach v. Helmholtz²⁾ je nach der Art der isolirenden Substanz verschieden sein kann.

Bei der grossen Schwierigkeit, feste Körper von genügend homogener Beschaffenheit zu erhalten, empfiehlt es sich, zunächst das Verhalten isolirender Flüssigkeiten gegen electrische Kräfte genauer zu untersuchen. Die Resultate dieser Untersuchung wird die folgende Mittheilung enthalten.

II. Ueber Electricitätserregung beim Contact von Gasen und glühenden Körpern; von Julius Elster und Hans Geitel.

(Hierzu Taf. IX Fig. 1-4.)

§ 1. Einleitung.

In unserer Untersuchung³⁾ über die „Electricität der Flamme“ wiesen wir nach, dass die an den Flammen auftretenden electrischen Erscheinungen ihr Analogon finden in der Erregung glühender Metalle seitens erhitzter Gase, auch ohne dass letztere mit Verbrennungsproducten gemischt sind.

1) Maxwell, Electricity 1. § 111.

2) Helmholtz, Berl. Ber. 17. p. 2. 1881. Wissensch. Abh. 1. p. 800.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. 16. p. 193—222. 1882.

Tauchen in ein erhitztes Gas, und zwar verwandten wir damals nur Luft, zwei Electroden ein, von denen die eine glüht, die andere nicht, so zeigt die nicht glühende Electrode stets freie positive Electricität, verhält sich also ganz so, wie die Luftelectrode einer Flamme. In Betreff der Flammenelectricität selber glaubten wir zu einer abschliessenden Theorie gelangt zu sein, da sie, im wesentlichen mit der älteren Hankel'schen¹⁾ übereinstimmend, die an der Flamme beobachteten Erscheinungen erklärte, wenn man annahm, dass für gewisse Fälle die gut leitenden Flammengase das Zustandekommen einer beträchtlichen Potentialdifferenz verhinderten.

Diese letztere immerhin auffällige Annahme bewog uns, in exakterer Weise die zwischen glühenden Körpern und heissen Gasen wirksamen electromotorischen Kräfte zu studiren.

Die Angabe der hier einschlägigen Versuche und die Anwendung der erlangten Resultate auf die Electricität der Flamme bilden den Gegenstand dieser Mittheilung.

Es zeigte sich im Verlaufe der Vorversuche bald, dass die von uns früher verwandte Methode zu exacteren Untersuchungen nicht geeignet sei. Es ist deshalb nothwendig, mit einigen Worten auf dieselbe zurückzukommen.

Einem galvanisch glühenden, in der Mitte n abgeleiteten Drahte²⁾ *ab*, war dem Ableitungspunkte gegenüber in $1/2$ mm Entfernung ein zweiter mit den Quadranten des Electrometers verbundener nicht glühender Metalldraht *c* gegenübergestellt.

Zunächst ist es klar, dass für exacte Messungen dafür gesorgt sein muss, dass die Electrode *c* stets auf constanter Temperatur bleibt. Deshalb ersetzten wir den Draht *c* durch einen mit Wasser gefüllten Platintiegel und massen die electromotorische Kraft am Quadrantenelectrometer, wenn das Wasser siedete. Hierbei zeigte sich jedoch ein sehr wesent-

1) Hankel, Pogg. Ann. **108**. p. 146. 1859 und unsere Berichtigung Wied. Ann. **16**. p. 711. 1882.

2) I. e. Taf. 3. Fig. 4.

licher Uebelstand. Die electromotorische Kraft war nämlich bei dieser Anordnung davon abhängig, ob und an welchem Punkte der Draht *ab*, resp. die Batterie zur Erde abgeleitet war. Es schien dies uns eine Folge der unipolaren Leitungsfähigkeit der erhitzen Gase zu sein. Ist z. B. der glühende Platindraht *ab* und damit auch die Batterie, welche ihn zum Glühen bringt, nicht zur Erde abgeleitet, und ist der Tiegel so gestellt, dass der Mittelpunkt seines Bodens mit dem des Drahtes in eine Senkrechte fällt, so wird sich die etwa auf der rechten Seite des glühenden Drahtes vorhandene freie positive Electricität ungehindert über den Platintiegel verbreiten können und so eine scheinbare Steigerung der Ladung des Tiegels bewirken, während der auf der linken Seite des glühenden Drahtes befindlichen freien negativen Electricität vermöge der unipolaren Leitungsfähigkeit der erhitzen Luft der Durchgang gewehrt wird. Legt man nun die in den Schliessungsbogen der galvanischen Batterie eingeschaltete Wippe W_1 um, so vertauschen sich nur die rechte und linke Seite des Drahtes in ihrer Wirkungsweise, am Gessammteffect wird dadurch nichts geändert, d. h. die Nadel des Electrometers bewahrt ihre alte Einstellung. Immer addirt sich daher zu der durch den Contact der Luft mit dem glühenden Metall hervorgebrachten Potentialdifferenz noch ein Bruchtheil der positiven freien Spannung der Batterie hinzu; die beobachteten Werthe sind mithin stets zu gross.

Diese Vermuthung wird dadurch bestätigt, dass im Falle Draht *ab* zur Erde abgeleitet wird, sich erheblich kleinere Werthe für die electromotorische Kraft ergeben.

Die von uns früher angegebene Anordnung ist vollkommen geeignet, die Erscheinung qualitativ nachzuweisen und ihre Identität mit der Flammenelectricität darzuthun, dagegen lässt diese Methode, die auf den ersten Blick den Vorzug grosser Einfachheit zu haben scheint, den Beobachter im Stich bei Messungen so subtiler Natur, wie sie die experimentelle Entscheidung der im Folgenden erörterten Fragen erheischt.

§ 2. Apparat und Methode.

Um eine für exacte Messungen brauchbare Methode zu erhalten, ersetzten wir den galvanisch glühenden Draht durch einen sogen. Paquelin'schen Brenner. Die Kugel *K* (Fig. 1) ist aus starkem Platinblech gearbeitet und hat ca. 1 cm Durchmesser. Ein dünnes Metallrohr gestattet, ein Gemisch von Benzindampf und Luft vermittelst eines Kautschuk-gebläses dem in der Kugel befindlichen Platinschwamm zuzuführen. Wird die Kugel einmal in der Flamme erhitzt, so glüht sie auch ausserhalb derselben weiter, und da die Verbrennung der Gase im Inneren des Apparates vor sich geht, so ist die Kugel nur von einer Schicht erhitzter Luft umgeben. Die Oeffnung *O* gestattet den Verbrennungsproducten einen Ausweg.

Die Kugel wurde zur Erde abgeleitet und dann derselben die zu untersuchenden Körper bis auf eine sehr kleine Distanz nahe gebracht. Die Luftelectrode war stets isolirt und mit dem isolirten Quadrantenpaar in Verbindung gebracht, während das zur Erde abgeleitete Quadrantenpaar mit der glühenden Platinkugel leitend verbunden war. Die freie Spannung auf der Platinkugel wurde deshalb nicht gemessen, um den Einwand zu vermeiden, als würde sie durch die im Inneren des Apparates vor sich gehende Verbrennung hervorgebracht.

Bei dieser Anordnung ist der Glühzustand der Kugel lediglich abhängig von dem in dem Gebläse herrschenden Drucke; derselbe liess sich leicht durch ein geeignetes Manometer (vgl. Fig. 2) aufs genaueste reguliren. Das letztere war mit Wasser gefüllt und an einem grossen Glasballon (einem leeren Schwefelsäureballon), der als Windkessel fungirte, angebracht. Offenbar entspricht dann einer bestimmten Stellung des Wassermeniscus ein ganz bestimmter Glühzustand der Kugel. Diese Methode wäre sehr vollkommen, wenn nicht die Qualität des verwandten Benzins in dem Fläschchen *M* sich allmählich während des Gebrauches änderte. Es musste daher noch eine fernere Controle des Glühzustandes der Kugel angebracht werden. Diese bestand

darin, dass vor der Kugel in ca. $\frac{1}{2}$ m Abstand in einer Bunsen'schen Flamme ein 3 mm starker Platindraht — während der Versuche in unabänderlicher Lage — in der Flamme glühend gemacht wurde. Brachte man nun das Auge in eine solche Stellung, dass der Draht die Kugel scheinbar durchschnitt, so liessen sich leicht die Drucke finden, für welche der glühende Draht eben dunkel auf hellem Grunde oder eben hell auf dunklem Grunde erschien. Die diesen beiden Glühzuständen entsprechenden Einstellungen des Wassermanometers wurden durch verschiebbare Kautschukringe *p* und *q* markirt und der Druck des Gebläses so regulirt, dass der Meniscus in der Mitte zwischen beiden Ringen einstand. Alsdann war ein Unterschied im Glühzustande zwischen Normaldraht *DD'* und der Kugel *K* des Paquelin'schen Brenners nicht mehr wahrzunehmen. Trat ein solcher später ein, so konnte leicht durch den Hahn *H* eine entsprechende Druckvermehrung, resp. Druckverminderung herbeigeführt werden. Für den Verlauf einer Versuchsreihe war so der Glühzustand vollkommen constant zu erhalten, und man hatte den grossen Vortheil, dass, wenn die Kugel in ein die Wärme besser leitendes Medium gebracht wurde, man stets wieder den alten Glühzustand durch Controle mittelst des Normaldrahtes und durch entsprechende Regulirung des Druckes hervorrufen konnte. Bei allen Versuchen, bei denen es auf exakte Werthe ankam, wurde die Luftelektrode durch einen Platintiegel *T* gebildet, der mit destillirtem Wasser gefüllt und durch einen Deckel aus Messing, an welchem sich eine 20 cm lange, oben offene Röhre *ii'* aus gleichem Metall befand, verschlossen war. Auf letzterer wurde vermittelst eines Korkes noch eine $\frac{1}{2}$ m lange Glasröhre *R* befestigt, um das Auskochen des Wassers zu verhindern. Die Messingröhre war ferner von einer dicken wohlisolirenden Glasröhre *gg'* umgeben, um die isolirte Aufstellung des als Luftelektrode dienenden Tiegels zu ermöglichen.

In den bei weiten meisten Fällen befand sich der Glühapparat (*Kr*) vermittelst passender Gewinde *W* in einem 20 cm langen, 10 cm breiten und 20 cm hohen Zink-

kasten ($AA'BB'$) eingesetzt, dessen eine Wand (AA') durch eine Glasscheibe gebildet wurde, um die Controle mittelst des Normaldrahtes DD' in Anwendung bringen zu können.

Die die Messingröhre umgebende Glasröhre war durch einen Kork geführt und konnte der glühenden Platinkugel beliebig genähert werden.

Platinkugel und Tiegel standen durch dünne Kupferdrähte mit den Quadranten des Electrometers in Verbindung; in die Leitung war eine Wippe eingeschaltet, vermittelst deren die Ladungen der Quadranten vertauscht werden konnten.

Die Ladung der Electrometernadel wurde durch die zur ersten Untersuchung benutzten Zamboni'schen Säulen constant erhalten und der Ausschlag für ein Daniell variirte innerhalb eines Tages kaum um einen Scalentheil. Die electromotorischen Kräfte wurden gemessen durch die Ablenkung, die ein Normaldaniell hervorrief. Die Empfindlichkeit des Electrometers konnte durch Heben und Senken der Nadel und durch einen astatisirenden Magnet so regulirt werden, dass die durch den Normaldaniell verursachte Ablenkung von der Ruhelage 25 bis 180 Scalentheile betrug.

§ 3. Fehlerquellen.

Da der Widerstand der zwischen der glühenden Kugel und dem Tiegel von 100° C. befindlichen Luftsicht ein so ungemein grosser ist, so wird man die äusserste Sorgfalt auf die Isolation, sowohl im Inneren des Electrometers, sowie sämmtlicher Zuleitungsdrähte und vor allem des in die Glasröhre eingeschlossenen Platintiegels verwenden müssen. Die geringsten Spuren von Feuchtigkeit, welche noch an den isolirenden Stützen, namentlich aber an der oben erwähnten, die Messingröhre des Tiegels umgebenden Glasröhre haften, vermindern sofort die Ablenkung um ein bedeutendes. Besonders machte sich dieser Umstand bemerklich, wenn bei mangelhafter Isolation der Glasröhre R der Platintiegel in der oben beschriebenen Weise in den Zinkkasten, der sammt dem Paquelin'schen Brenner zur Erde abgeleitet war, eingesetzt wurde. Um die vollständige Isolation desselben zu bewerkstelligen musste folgendermassen verfahren werden.

Nachdem die Platinkugel ins Glühen gebracht war, wurde sie in den Kasten eingeschraubt und durch passende Verschiebung des Korkes dafür gesorgt, dass der Tiegel circa 1 mm über der glühenden Kugel schwebte. Jetzt wurde die electromotorische Kraft dieser Combination bestimmt; anfangs war dieselbe scheinbar nur gering (etwa 0,8 Dan.), stieg aber um so mehr, je mehr man sorgfältig getrocknete Luft durch ein zweites Gebläse durch den Apparat, während die Kugel im Glühen erhalten wurde, hindurchleitete. Nach etwa fünf bis sechsmaliger Füllung des Apparates mit trockener Luft, erreichte die Ablenkung ein Maximum. Mangelhafte Isolation war auch noch in anderer Weise leicht erkennbar. Verband man nämlich, während die Kugel nicht glühte, die letztere und den Tiegel mit dem Electrometer, so zeigte die Nadel so lange die Isolation unvollkommen war, eine Ablenkung bis zu 0,15 Dan., die nur daher rührte, dass die Spur Feuchtigkeit, die an dem Glase haftete eine electrolytisch wirkende Schicht zwischen dem Platin und Zink herstellte. Nachdem die oben beschriebene Operation vorgenommen, und das Maximum der Ablenkung erreicht war, änderte die Electrometernadel bei obigem Controlversuch ihre Einstellung nicht mehr. Die Entscheidung der Frage, ob feuchte Luft selbst ableitend wirkt, oder nur die Isolationsfähigkeit des Apparates vermindert, ist unter § 8 gegeben.

Durch alle diese Vorsichtsmaassregeln erreichten wir schliesslich, dass die Electrometernadel bei demselben Glühzustand der Kugel und derselben Entfernung des Tiegels von der Kugel bei fast genau demselben Theilstriche einstand. Allerdings kommen bei länger andauernden Versuchen doch Abweichungen bis zu 2 Proc. vor, diese dürften aber durch eine Uebermüdung des den Glühzustand des Normaldrahtes und der Kugel beurtheilenden Auges hervorgerufen und daher schwer zu vermeiden sein. Da nach den Versuchen an den Flammen bei verschiedenen Gasen Unterschiede bis zu 50 und 100 Proc. zu erwarten waren, so ist der letztere Punkt ziemlich irrelevant, und die Methode hinreichend genau.

Da bei jeder einzelnen Messung, deren jede etwa zwei Mi-

nuten in Anspruch nahm, das eine Quadrantenpaar vollständig isolirt und nicht, wie z. B. beim Daniell'schen Element durch eine gut leitende Flüssigkeitsschicht mit der Erde in Verbindung war, so kamen kleine Variationen des Nullpunktes vor, die dadurch eliminiert wurden, dass nach jeder Messung die Ruhelage aufs neue bestimmt und aus den verschiedenen Ablesungen alsdann das Mittel genommen wurde.

§ 4. Abhängigkeit der electromotorischen Kraft vom Glühzustand.

Da bei den früher mitgetheilten Versuchen, in denen als negative Electrode ein galvanisch glühender Draht verwendet wurde, störende Nebeneinflüsse gewirkt haben konnten, so schien es uns nothwendig, in exakterer Weise die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von dem Glühzustand der Electroden zu bestimmen.

Zu dem Ende wurden an dem Manometer (Fig. 2) sechs Marken angebracht, die direct die Druckhöhe P des in die Kugel eintretenden Gasgemisches in Millimetern Wasserdruk massen. Jeder Marke entsprach alsdann ein bestimmter Glühzustand der Kugel. Während der kurzen Zeit des Versuches konnte die Beschaffenheit des Benzins als constant vorausgesetzt werden.

Die den verschiedenen Drucken P entsprechenden Potentialdifferenzen E sind, bezogen auf ein Daniell gleich 100, in der folgenden Tabelle angegeben. In der letzten Column ist dabei der dem Drucke P entsprechende Glühzustand der Kugel vermerkt. Die Temperatur des Tiegels in dem Apparate war 100° oder doch dem Siedepunkte sehr nahe. Die dritte Column gibt die Quotienten P/E , aus denen hervorgeht, dass innerhalb kleiner Intervalle die electromotorischen Kräfte den Drucken im Manometer proportional sind, dass sie mithin lediglich von der Temperatur der Kugel abhängen, da man diese innerhalb kleiner Intervalle den Druckdifferenzen proportional setzen darf. Constante, vom Glühzustand der Kugel unabhängige Fehlerquellen müssten

diese Proportionalität stören. Für grössere Druckintervalle ist selbstverständlich diese Proportionalität nicht zu erwarten.

I. Reihe. 16. Nov. 1882.

<i>E</i>	<i>P</i>	<i>P:E</i>	Glühzustand der Kugel
0	70	—	kaum sichtbare Rothgluth.
23	200	[8,7]	schwache Rothgluth.
100	401	4,0	Rothgluth.
106	443	4,1	helle Rothgluth.
118	483	4,0	Gelbgluth.
130	788	[6,0]	hellere Gelbgluth.

II. Reihe. 16. Nov. 1882.

<i>E</i>	<i>P</i>	<i>P:E</i>	Glühzustand der Kugel
0	70	—	kaum sichtbare Rothgluth.
25	200	[8,0]	schwache Rothgluth.
95	401	4,1	Rothgluth.
109	443	4,0	helle Rothgluth.
122	483	3,95	Gelbgluth.
135	788	[5,8]	hellere Gelbgluth.

Daniell'sches Element = 100.

Hierzu ist noch Folgendes zu bemerken:

Bei kaum sichtbarer Rothgluth ist die Erregung eine ungemein schwache, und die Electrometernadel strebt äusserst langsam einer Maximalablenkung zu. Es ist dies ein Zeichen dafür, dass die Quadranten sich sehr unvollkommen und langsam laden. Da die vollständige Ladung derselben erst nach einer Minute erfolgte, so blieb bei jeder Messung das Electrometer mit dem Platintiegel eine Minute in Verbindung; dann war die Maximalablenkung erreicht, und die Ablesung konnte vorgenommen werden. Bei nichtglühender Kugel trat trotz immerhin erheblicher Temperaturdifferenz zwischen Tiegel und Kugel keine Electricitätserregung ein.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der electromotorische Process vollständig unterbrochen wird, sobald man die beiden Electroden durch ein dünnes Glimmerblatt trennt. Es ist dies ein fernerer Beweis dafür, dass keine störenden Nebeneinflüsse die Ablenkung des Electrometers verursachen. Auch

bei einer Flamme hat ein zwischengeschaltetes Glimmerblatt den gleichen Effect.

§ 5. Versuche mit CO_2 .

Wir wandten uns nun zunächst der Frage zu, wie die electromotorische Kraft variirt mit der Natur des zwischen der glühenden Kugel und dem Platintiegel befindlichen Gases.

Das erste Gas, das wir einer Prüfung unterzogen, war Kohlensäure, die aus Marmor und Salzsäure dargestellt, und bevor sie in den Apparat durch das Ansatzrohr v (Fig. 2) eintrat, sorgfältig gewaschen und getrocknet wurde.

Anfangs ergaben die Versuche, je nachdem der Apparat mit Luft oder CO_2 gefüllt war, für die electromotorischen Kräfte etwas verschiedene Werthe, die jedoch durchaus nicht um eine constante Differenz variirten. Bald war die electromotorische Kraft für Luft (E_L) grösser als E_{CO_2} , bald kleiner, sodass die Vermuthung nahe lag, zumal die Unterschiede äusserst geringe waren, dass $E_L = E_{\text{CO}_2}$ sei. Es gelang uns, dies bei einigen Versuchsreihen, die mit äusserster Sorgfalt angestellt wurden, in der That mit grosser Exactheit nachzuweisen.

Nachdem der Apparat sorgfältig mit trockener Luft gefüllt und auf seine vollkommene Isolationsfähigkeit geprüft war, wurden z. B. folgende Ablenkungen beobachtet:

Daniell: 53,0 Scalenth.

Apparat mit trockener Luft gefüllt.

Ruhelage: 447,5 450,0 450,0 Mittel: 449,1

Einstellung: 370,0 372,0 373,5 „ 372,0

Electromotorische Kraft $E = 449,1 - 372,0 = 77,1$.

Hierauf wurde CO_2 eingeleitet, jetzt fand sich:

Ruhelage: 450,0 450,5 451,0 Mittel: 450,5

Einstellung: 372,5 372,4 373,0 „ 372,6

$E = 450,5 - 372,6 = 77,9$,

und nachdem wieder trockene Luft eingeführt worden war:

Ruhelage: 449,5 449,5 449,2 Mittel: 449,4

Einstellung: 372,0 372,0 372,0 „ 372,0

$E = 449,4 - 372,0 = 77,4$,

Daniell = 53,0 Scalenth. (Controlversuch.)

Auf Daniell = 100 berechnet, hat man daher:

$$E_L = 144,5 \quad E_{CO_2} = 146,9 \quad E_L = 146,0$$

und im Mittel $E_L = 145,7 \quad E_{CO_2} = 146,9$.

Da die Differenz dieser beiden Werthe noch nicht 1 Proc. des Gesammtwerthes beträgt, so ist hieraus der Schluss zu ziehen, dass erhitzte Kohlensäure in genau der gleichen Weise wirkt, wie erhitzte Luft.

§ 6. Versuche mit Leuchtgas.

Da Kohlensäure in Bezug auf ihre Wärmeleitungsfähigkeit und ihre electrische Leistungsfähigkeit der Luft nahe steht, so war es uns zunächst darum zu thun, ein Gas mit gänzlich verschiedenen Eigenschaften zu verwenden. Wir wählten dazu das Leuchtgas.

Ein Gemisch von Luft und Leuchtgas entzündet sich an einer schwach rothglühenden Kugel nicht, und deshalb konnte man mit diesem Gase gerade so verfahren, wie mit CO_2 , wenn man die Temperatur der Kugel von vorn herein niedriger wählte.

Selbstverständlich muss man, da Leuchtgas die Wärme so sehr viel besser leitet als Luft, nach dem Füllen des Apparates die Höhe der Wassersäule im Manometer bedeutend vergrössern, um den gleichen Glühzustand der Kugel hervorzurufen. Da an der glühenden Kugel sich sehr bald ein starker Ueberzug abgeschiedener Kohle bildet, so sind die Versuche nicht mit solcher Exactheit, wie bei CO_2 anzustellen; doch lagen die unmittelbar hintereinander gemessenen Werthe für Luft und Leuchtgas sehr nahe bei einander, sodass ein wesentlicher Unterschied auch hier nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte. Bei einem Versuche war z. B. die electromotorische Kraft des mit Luft gefüllten Apparates bei rothglühender Kugel gleich 97,7. Jetzt wurde schnell Leuchtgas eingelassen und die electromotorische Kraft wieder gemessen, nachdem der gleiche Glühzustand hervorgerufen war; jetzt ergab sich: 96,6, mit hin eine Abnahme von etwas mehr als 1 Proc. Die folgenden Messungen lieferten allerdings bedeutend geringere Werthe,

nämlich 87,6 abnehmend bis 78,5. Dabei änderte sich aber das Aussehen der Kugel fortwährend, sodass der Druck im Gebläse continuirlich gesteigert werden musste. Als die Kugel aus dem Apparate herausgenommen wurde, war sie ganz gleichmässig mit Kohlenstoff überzogen. Die rasche Abnahme von E röhrt zweifelsohne hiervon her und ist nicht durch die Einführung des Leuchtgases bedingt.

§ 7. Versuche mit Sauerstoff.

Wurde der zu den Versuchen verwendete Sauerstoff aus chlorsaurem Kali dargestellt, so war derselbe trotz aller Wasch- und Trockenvorrichtungen durch Chlorkaliumpartikelchen verunreinigt, die sich an den Tiegel ansetzten und so eine Verringerung der electromotorischen Kraft hervorriefen (vgl. § 11). Deshalb musste hier folgendermassen verfahren werden: Der Apparat wurde, nachdem er durch einen heissen Luftstrom sorgfältig ausgetrocknet war, mit trockenem Sauerstoff gefüllt, und nachdem wir uns überzeugt, dass dadurch die Isolationsfähigkeit des Apparates nicht gelitten, die electromotorische Kraft für einen bestimmten Glühzustand der Kugel gemessen. Bei demselben Glühzustand wurde alsdann die electromotorische Kraft wiederum bestimmt, sobald der Apparat mit trockener Luft gefüllt war. Ein Unterschied zwischen der Erregung durch Sauerstoff und durch Luft konnte auch hier nicht constatirt werden, wie aus folgenden Versuchsreihen hervorgeht.

I. Reihe.

29. Nov. 1882. Dan. = 66,5 Scalenth.

1. Apparat mit Sauerstoff gefüllt:

Ruhelage:	447,2	447,5	446,5	446,5	446,3	Mittel:	446,8
Einstellung:	391,0	387,0	385,0	385,9	384,5	"	386,7

$$E_O = 446,8 - 386,7 = 60,1.$$

2. Apparat mit Luft gefüllt:

Ruhelage:	449,5	449,0	447,5	449,2	Mittel:	448,8
Einstellung:	390,5	390,5	389,5	391,5	"	390,5.

$$E_L = 448,8 - 390,5 = 58,3.$$

II. Reihe.

3. Dec. 1882. Dan. = 50,0 Scalenth.

1. Sauerstoff.

Ruhelage:	448,5	448,0	447,8	Mittel:	448,1
Einstellung:	383,8	381,5	381,8	"	382,4

$$E_0 = 448,1 - 382,4 = 65,7.$$

2. Luft.

Ruhelage:	447,5	448,0	449,5	Mittel:	448,5
Einstellung:	381,0	382,0	383,0	"	382,0

$$E_L = 448,5 - 382,0 = 66,5.$$

Selbst bei Darstellung des Sauerstoffs aus doppeltchromsaurem Kali und Schwefelsäure liess sich die Verunreinigung des Tiegels nicht ganz vermeiden. Es musste deshalb auch hier der Apparat erst mit Sauerstoff und dann mit Luft gefüllt werden. Hier ergab sich:

III. Reihe.

10. Jan. 1883. Dan. = 88,0 Scalenth.

1. Sauerstoff.

Ruhelage:	440,5	439,5	439,0	439,0	Mittel:	439,7
Einstellung:	301,5	301,5	301,0	301,5	"	301,4

$$E_0 = 439,7 - 301,4 = 138,3.$$

2. Luft.

Ruhelage:	439,0	439,0	439,0	439,5	Mittel:	439,0
Einstellung:	301,0	300,0	300,0	301,5	"	300,6

$$E_L = 439,0 - 300,6 = 138,4.$$

Für Dan. = 100 ergibt sich aus:

	E_0	E_L	$E_0 - E_L$
Reihe I	88,2	87,5	+0,7
" II	181,4	183,0	-1,6
" III	157,1	157,2	-0,1

In allen drei Beobachtungsreihen ist die Differenz $E_0 - E_L$ so klein, dass die Unterschiede von E_0 und E_L Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden müssen. Die Grösse des Unterschiedes ist auch hier durchaus keine constante, sondern bald > 0 , bald < 0 .

§ 8. Einfluss des Wassergases.

Es war wichtig, mit völliger Sicherheit zu entscheiden, ob die Steigerung der electromotorischen Kraft beim Ein-

leiten trockener Luft auf die Verbesserung der Isolation oder auf die gänzliche Entfernung des Wassergases zurückzuführen sei.

Nachdem der Apparat mit trockener Luft gefüllt war, während die Kugel hell glühte, ergaben sich folgende Ablenkungen am Electrometer:

I. Reihe. Daniell = 60,0.

Ruhelage: 449,5 449,5 448,8 Mittel: 449,3
 Einstellung: 366,2 366,5 366,0 „ 366,2
 $E = 449,3 - 366,2 = 83,1$.

Nachdem der Apparat nochmals mit trockener Luft gefüllt war, wurde beobachtet:

II. Reihe.

Ruhelage: 449,5 447,0 Mittel: 448,2
 Einstellung: 358,0 357,2 „ 357,6
 $E = 448,2 - 357,6 = 90,6$.

Nachdem dieselbe Operation nochmals wiederholt war, fand sich $E = 94,5$.

Nach viermaliger Füllung ergab sich:

III. Reihe.

Ruhelage: 447,0 447,0 Mittel: 447,0
 Einstellung: 351,5 351,0 „ 351,2
 $E = 447,0 - 351,2 = 96,8$

und schliesslich nach sechsmaliger Füllung:

IV. Reihe.

Ruhelage: 449,0 Einstellung: 353,0, mithin $E = 96,0$.

Die electromotorische Kraft erscheint somit constant, da die Differenz der beiden letzten Werthe innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Nun wurde der Apparat mit nicht getrockneter Luft (Zimmerluft) gefüllt, während die Kugel auf demselben Glühzustand erhalten wurde; es ergab sich:

V. Reihe.

Ruhelage: 445,5 445,5 445,0 Mittel: 445,3
 Einstellung: 352,0 349,2 350,2 „ 350,5,
 also $E = 445,3 - 350,5 = 94,8$,

mithin eine geringe Abnahme.

Nun wurde in den Apparat Luft eingelassen, die einen Ballon durchstrich, der mit mit Wasser befeuchtetem Werg angefüllt war, um sie mit Feuchtigkeit zu sättigen; es ergab sich jetzt:

VI. Reihe.

Ruhelage:	447,5	447,0	Mittel:	447,2.
Einstellung:	351,8	351,2	"	351,5.
$E = 447,2 - 351,5 = 95,7.$				

Die Werthe für E unter V und VI differiren von denen unter III und IV um einen so geringen Betrag, dass sie als identische anzusehen sind. Auf Dan. = 100 berechnet, ist die electromotorische Kraft:

bei trockener Luft im Mittel	160,6
bei Zimmerluft	158,0
bei feuchter Luft	159,0.

Ein nennenswerther Einfluss des Wassergases ist mithin nicht vorhanden.

Zugleich geht aus diesen Versuchen hervor, dass, wenn man nicht sorgfältig getrocknete Gase in den Apparat einlässt, während die die Messingröhre umhüllende Glasröhre nicht gehörig erwärmt ist, man sich der Gefahr aussetzt, dem Apparate die Isolationsfähigkeit zu nehmen, wodurch bedeutende Fehler hervorgerufen werden können, wie aus einem Vergleich der Messungen unter I, II und III zur Genüge hervorgeht.

§ 9. Glühende Metalle und strömende Gase.

In viel potenzirterer Weise treten die bisher besprochenen Erscheinungen auf, wenn erhitzte, oder besser gesagt, sich erhitzende Gase langsam über ein glühendes Metall hinweggleiten. Die das glühende Metall verlassenden Gase sind mit starker positiver Ladung behaftet, wie sich leicht zeigt, wenn man in den Gasstrom eine Metallplatte, die mit dem Electrometer in Verbindung ist, einsenkt. Lässt man z. B. den Luftstrom eines möglichst langsam wirkenden Gebläses über die Kugel des Paquelin'schen Brenners hin- gleiten, so ladet sich die oben erwähnte Metallplatte bis zu

Werthen, welche die früher beobachteten um das Fünffache überschreiten.

Weit geeigneter zum Studium der Erscheinung ist die folgende Anordnung.

Eine dünne, zur Erde abgeleitete Röhre PP' (Fig. 3) aus Platin (oder Messing) wird durch eine ebenfalls zur Erde abgeleitete Flamme zu heller Rothgluth erhitzt an einem Punkte x , der der Mündung der Röhre möglichst nahe liegt. Alsdann wird durch sie vermittelst des Schlauches S ein Luftstrom hindurchgeleitet, der die als Electrode dienende Metallplatte M trifft.

Es empfiehlt sich, alle in der Nähe der isolirten Platte M befindlichen Kautschukschläuche mit einer Lösung von Chlorcalcium zu überziehen, da sie sonst bei jeder Berührung electricisch werden und die Einstellung der Nadel des Electrometers nicht unbedeutend alteriren.

Die Entfernung der Platte M von der Mündung der Röhre PP' kann bis zu 10 cm betragen. Die Scheibe gg' ist aus Glimmer gefertigt und dient dazu, beim Experimentiren mit brennbaren Gasen deren Entzündung zu verhindern und ferner zu verhüten, dass direct Flammengase durch den Luftstrom mit zur Platte M hingezogen werden.

Das Maximum der Wirkung erhält man, wenn der Punkt x der Mündung so nahe liegt, dass letztere lebhaft glüht. Die Ladung der Platte M wächst bei geeigneter Stellung schnell bis zu einem Maximum heran und bleibt bei 5,5 bis 6,0 Daniell constant; die auf ihr vorhandene Electricität erweist sich stets als positiv.

Der Leuchtgasstrom, wie ihn die Gasleitung liefert, eignet sich ganz vorzüglich zu diesen Versuchen.

Auch das eigenthümliche Verhalten zur Rothgluth erhitzter, sich abkühlender und isolirt aufgestellter Metallkörper findet hierin seine Erklärung. Solche laden sich nämlich durch den Contact mit dem sich bildenden und zugleich als Ableitung zur Erde wirkenden heissen Luftstrom mit negativer Electricität. Diese Ladung kann leicht durch einen sanft dagegen geführten Luftstrom beträchtlich ver-

stärkt werden. So lieferte z. B. ein bis zur Rothgluth erhitzter Eisenstab Werthe bis zu einem Daniell.

§ 10. Einfluss der Grösse der Electrode *M* und der Geschwindigkeit des Gases.

Die Ladung der Platte *M* wird um so schneller ihr Maximum erreichen, je mehr Gastheilchen dieselbe in der Zeiteinheit treffen. Schaltet man daher zwischen der Platte *M* und der Ausströmungsöffnung noch eine zweite Glimmerplatte ein, in welcher sich Oeffnungen von verschiedener Grösse, am besten eine sehr kleine ca. von 3 qmm und eine grosse von ca. 100 qmm befinden, so wird die Platte gar nicht geladen, wenn dem Gasstrom der Weg durch die Glimmerplatte ganz gewehrt wird, es zeigen sich Spuren einer Ladung, wenn etliche Gasmoleküle durch die kleine Oeffnung die Platte erreichen können, die Ladung wird eine sehr starke, wenn der grösste Theil des Gasstromes durch die weite Oeffnung hindurch die Platte trifft. Aus dem gleichen Grunde muss die Ladung der Platte *M* um so stärker werden, je grösser die Geschwindigkeit der Gastheilchen ist. Dies ist auch bis zu einem gewissen Grade der Fall, nämlich solange, als die Abkühlung der Röhre, die naturgemäss mit der Geschwindigkeit des strömenden Gases wächst, eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Von diesem Punkte ab wird die Erregung schwächer und bei schwach oder gar nicht glühender Röhre minimal oder gleich Null.

§ 11. Oberflächenbeschaffenheit der Platte *M*.

Die Grösse der in einem bestimmten Zeitraum erreichten Ladung der Platte *M*, wenn sie einem über eine glühende Metallfläche streichenden Gasstrom entgegengestellt wird, ist somit bedingt durch die Anzahl der dieselbe in der Zeiteinheit treffenden Gasmoleküle. Dabei ist vor der Hand nicht abzusehen, wie die Grösse dieser Ladung von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit eben dieser Luftelektrode abhängen könnte, sofern dieselbe nicht mit schlecht oder gar nicht leitenden Ueberzügen versehen ist; und doch macht sich ein derartiger Einfluss aufs entschiedenste geltend.

Stellt man der glühenden Kugel des Paquelin'schen Brenners Drähte verschiedener Metalle von nahe gleichen Dimensionen bis auf 1 mm Entfernung gegenüber, so erhält man für die verschiedenen Metalle sehr verschiedene Werthe, die aber für die nicht oxydirbaren innerhalb sehr enger Grenzen liegen; leicht oxydirbare jedoch wie Mg und Al verhalten sich ganz abnorm, indem dieselben — namentlich in stark oxydirtem Zustande — nicht positiv, wie alle anderen Körper, sondern meist negativ electricisch werden.

Wenn das Verhalten dieser Metalle für den Moment dafür zu sprechen scheint, dass ausser der Electricitätsaufnahme auch eine electrolytische Wirkung zu Tage tritt, so ist doch ein zweiter nicht minder wichtiger Punkt vorhanden, der zu beweisen scheint, dass die Grösse des Potentials auf der Platte *M* unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit und Natur dieser Platte ist. Sie lässt sich nämlich mit gleichem Erfolge durch jeden beliebigen, selbst relativ sehr schlecht leitenden Körper, wie z. B. poliertes Holz, schlecht isolirendes Glas, Flüssigkeiten u. s. w. ersetzen. Alle diese hier genannten Körper werden, an Stelle der Platte *M* oder als Luftelectroden dem Paquelin'schen Brenner gegenübergestellt, stark positiv geladen.

So verhielt sich z. B. ein innen versilbertes Probirgläschchen, als Luftelectrode verwandt, vollkommen wie ein metallischer Leiter und ebenso auch ein mit Wasser gefülltes, in welches ein Platindraht eintauchte. Nähert man der glühenden Kugel des Brenners eine freie Flüssigkeitsoberfläche, die durch einen Platindraht mit dem Electrometer in Verbindung steht, so ladet sich das ganze die Flüssigkeit enthaltende Gefäss und die Flüssigkeit selber mit positiver Electricitytät.

In dem letzteren Falle ist die Ladung aber wesentlich beeinflusst durch die Natur des die Flüssigkeit ableitenden Metalles. Wird das Metall, z. B. das Platin, in dem vorigen Versuch positiv in der Flüssigkeit (destillirtes Wasser), so addirt sich dieser Potentialwerth noch zu den durch die glühende Kugel hervorgebrachten hinzu; wird dasselbe negativ, wie z. B. Aluminium, so subtrahirt sich derselbe von

dem letzteren. Hieraus ist mit Bestimmtheit zu schliessen, dass das heisse Gas ausser seiner electromotorischen Wirkung zugleich als Ableitung zur Erde für die Electricität der Flüssigkeit dient.

Ein ganz analoges Verhalten zeigt sich nun überhaupt bei den oxydirbaren Metallen. Dieselben sind stets von einer electrolytisch wirkenden Schicht bekleidet, durch deren Ableitung vonseiten der heissen Luftsicht eine Vermehrung oder Verminderung des Potentials hervorgerufen wird. Diese electrolytisch wirkende Schicht kann einmal herrühren von Feuchtigkeit oder auch von Oxyden, die sich auf der Oberfläche dieser Metalle stets bilden, und deren Bildung in keiner Weise zu vermeiden ist, zumal wenn sie, wie bei allen diesen Versuchen, einer starken Erhitzung ausgesetzt sind.

Einige Versuche, welche diese Behauptungen auf das schlagendste belegen, sind folgende.

Stellt man der glühenden Kugel des Brenners einen mit Oxyd umkleideten Magnesiumstreifen gegenüber, so zeigt derselbe freie negative Electricität. Diese negative Ladung tritt noch deutlicher hervor, wenn man das Magnesium vor dem Versuche mit Wasser benetzt. Bläst man nun über die heisse Kugel einen Luftstrom hinweg, der die Magnesium-electrode trifft, so kehrt sich die Polarität sofort um, und das Mg lässt sich durch fortgesetztes Blasen auf ein gleich hohes Potential bringen, wie jeder beliebige andere leitende Körper.

Hier treten nach einander electromotorische Erregungen auf, die, wie wir später sehen werden, bei der Flamme gleichzeitig den electricischen Zustand derselben bedingen.

Auch ist hierbei zu berücksichtigen, dass die positive Electricität des Gases um so leichter zur Geltung kommen kann, je schneller es über das glühende Metall hinweggleitet, da ein solcher Gasstrom für die electrolytisch wirkende Schicht jedenfalls eine äusserst unvollkommene Ableitung zur Erde bildet.

Ein zweiter Versuch, der das Gleiche bestätigt und dabei

den Einfluss feuchter, die Luftelectrode bedeckender, electrolytischer Ueberzüge sehr deutlich erkennen lässt, ist folgender:

Eine Aluminiumplatte wurde mit Chlorcalcium überzogen und der glühenden zur Erde abgeleiteten Kugel des Brenners gegenübergestellt. Sie zeigte sich alsdann, gerade wie das Mg, negativ electricisch, und zwar anfangs sehr stark; je mehr sie sich jedoch erhitzte, um so mehr nahm die Ladung ab, während ein Benetzen mit Wasser sofort wieder den anfangs beobachteten Werth hervorrief. Das Gleiche ergab sich, wenn man die Platte sich abkühlen und eine Weile an der Luft stehen liess. Als dann zog das Chlorcalcium Wasser an, und die Platte lieferte wieder den anfänglichen Maximalwerth. Auch hier kehrte ein über die Kugel gegen das Aluminium streichender Luftstrom sofort das Zeichen des Potentials um, gerade wie bei dem vorigen Versuche.

Eine wie grosse Rolle diese die Metalle umkleidenden Oxyd-, resp. Feuchtigkeitsschichten spielen, tritt bei Versuchen an Flammen ebenfalls klar zu Tage, worauf wir später noch zurückkommen werden.

§ 12. Heisse Gase und nicht glühende metallische Körper.

Zur Entscheidung der Frage, ob nicht glühende Metalle ebenfalls durch heisse Gase electricisch erregt werden, wurde der folgende Versuch angestellt.

Das Metallrohr *PP'* (Fig. 3) wurde durch eine gut isolirende, sehr schwer schmelzbare Glasröhre ersetzt, die durch eine Flamme im Punkte *x* zu heller Rothgluth erhitzt wurde. Dann wurde die Flamme gelöscht und sofort durch die Röhre ein Leuchtgasstrom (Strom der Leitung) hindurch geleitet, der die 1 cm von der Mündung befindliche Platte *M* traf. Bei allen derartigen Versuchen konnten nur Spuren einer Electricitätsentwicklung nachgewiesen werden; die Ladung der Platte *M* überschritt die Grösse 0,05 Dan. nicht. Ein Umstand sei noch erwähnt, der deutlich zeigt, dass die immer erst nach längerer Zeit erfolgende Ablenkung durch sonstige störende Nebeneinflüsse hervorgebracht wurde, die schwer ganz aus einem Zimmer zu entfernen sind. Leitete

man nämlich den von der Platte aufsteigenden Gasstrom mit der Hand ab, so musste dadurch die Ladung der Platte M verstärkt werden, wenn überall eine Electricitätserregung stattfindet. Ein derartiges Steigen des Potentials war aber in keiner Weise zu bewerkstelligen; die Nadel behielt unverändert ihre Stellung bei.

Versuche mit einem trockenen Luftstrome ergaben genau das gleiche Resultat. Danach ist erwiesen, dass durch Reibung heißer Gase an nicht glühenden Metallen keine Electricitätserregung eintritt.¹⁾

Hieraus folgt, dass bei unseren Versuchen die Platte M nicht electromotorisch wirkt, und aus den im vorigen Paragraph angegebenen Versuchen folgt zugleich, dass sie letzteres nur dann thut, wenn sie mit Electrolyten umkleidet ist und die sie von dem glühenden Körper trennenden Gaschichten eine relativ gute Ableitung zur Erde bilden.

§ 13. Heisse Gase und glühende nicht metallische Körper.

Die im vorigen Paragraph gegebene Anordnung gestattet zugleich die Entscheidung der Frage, ob heisse Gase im Contact mit nicht metallischen, glühenden Körpern ebenfalls electricisch erregt werden.

Schmilzt man an die äussere Wandung der Röhre an dem Punkte, an welchem sie glüht, einen zur Erde abgeleiteten Platindraht an, so wird die erweichte und als solche leitende Glasmasse durch denselben ebenfalls zur Erde abgeleitet. Löscht man jetzt die Flamme aus und leitet den Gasstrom durch die Röhre hindurch, so verlässt sie derselbe stark positiv electricisch, wie die Ladung der Platte M sofort anzeigt. Die Ladung derselben wird eine viel grössere, wenn man die Flamme brennen lässt, da alsdann das Glas durch den Gasstrom nicht unter die Rothgluth abgekühlt werden

1) Unsere Resultate stimmen somit vollständig mit den älteren Beobachtungen Faraday's, der auch keine Electricitätserregung bei Reibung von Luft an kalten Leitern constatiren konnte. Es ist uns nicht gelungen, die denselben Gegenstand betreffenden Versuche von W. Spring (Sur le Siège des Orages et leur Origine; Bull. d. l'Acad. Roy. de Belgique. (8) 4. Nr. 7. 1882) mit Erfolg zu wiederholen.

kann, was bei gelöschter Flamme ziemlich schnell vor sich geht. Bei einem derartigen Versuche lud sich in einem Zeitraum von zwei Minuten die Platte *M* bis zu einem Potential von 2,5 Dan., einem immerhin sehr hohen Werthe, da das Glasrohr nur in ganz schwacher Rothgluth befndlich war.

Es sei nochmals betont, dass ein energischer Ausschlag der Electrometernadel auch erfolgt, wenn die Flamme gelöscht ist und, so lange die Röhre noch glüht, Gas oder Luft durch dieselbe hindurchgeleitet wird. Die Ablenkung des Electrometers wird also in dem obigen Falle nicht etwa von der in der Nähe befindlichen Flamme hervorgebracht, und ebenso ist eine directe Reibung der Gastheilchen an dem ausserhalb der Röhre befindlichen Platindraht vollständig ausgeschlossen.

Lässt man letzteren fort, so ladet sich die Platte *M* nicht, wie oben gezeigt, da alsdann die glühende Glasmasse nicht zur Erde abgeleitet ist.

Mithin werden Gase, auch wenn sie über glühende nicht metallische Körper hingleiten, ebenfalls positiv electrisch.

§ 14. Zusammenfassung der Resultate.

Bevor wir die bisher gewonnenen Resultate auf die Flammenelectricität anwenden, sei es gestattet, dieselben der Uebersichtlichkeit wegen, hier nochmals kurz zusammen zu stellen. Dieselben lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

Die Theilchen der von uns untersuchten Gase: Luft, Leuchtgas, Kohlensäure, Sauerstoff werden in Contact mit glühenden Körpern positiv electrisch, und zwar derartig, dass die Electricitätstheilchen gleichsam an den materiellen Theilchen haften, während der glühende Körper negativ electrisch wird. Die Ladung der in den heissen Luftstrom eingeführten nicht glühenden Leiter ist um so stärker, je heller der Electricität erregende Körper glüht, und ist allein bedingt durch den Glühzustand des letzteren. Dabei ist sie unabhängig von der Natur des erhitzen Gases, sowie der Oberflächenbeschaffenheit und Natur der von dem Strome getroffenen

Electrode. Scheinbare Ausnahmen oxydirter und unreiner Metallelectroden finden in der electrolytischen Erregung derselben (und zwar in der eigentlichen Bedeutung dieses Wortes) ihre Erklärung. Die Bildung von Oxydschichten ist bei der starken Erhitzung, welcher diese Metalle stets ausgesetzt sind, unvermeidlich.

Eine unmittelbare Folge davon, dass die Gasmoleküle durch den Contact mit glühenden Metallen dauernd positiv erregt werden, ist die, dass die Ladung der Luftelektrode ungleich rascher zunimmt, wenn man dafür sorgt, dass in der Zeiteinheit ein grösseres Quantum electrisirter Gastheilchen dieselbe trifft, d. h. wenn man die Electrode in einen Gasstrom hineinstellt, der über einen glühenden Körper hinwegstreicht, oder wenn man ihre Oberfläche vergrössert. Nicht glühende Metalle werden durch heisse Gase nicht electrisch erregt. Scheinbare Ausnahmen dieses Satzes können auch hier wieder auftreten bei oxydirten oder mit Feuchtigkeit überzogenen Metallen oder bei Flüssigkeits-electroden, in welche Metalle eintauchen, deren Contact-electricität mit dem umhüllenden Electrolyten zu Tage tritt, wenn der heisse Gasstrom, als Ableitung zur Erde wirkend, die Electricität des Electrolyten fortschafft.

§ 15. Der electrische Vorgang in der Flamme.

Aus den von uns früher mitgetheilten Versuchen an Gas- und Spiritusflammen hatten wir den Schluss gezogen, dass die Flammengase und die die Flamme umhüllende heisse Luftsicht die Eigenschaft haben, in Contact mit Metallen und Flüssigkeiten derselben ähnlich wie ein Electrolyt zu erregen, und dass zu dieser electrolytischen Erregung sich eine Art thermoelectricischer hinzugesellte. Ferner ergab sich, dass diese beiden Annahmen ausreichten, die an der Flamme beobachteten Erscheinungen zu erklären, wenn man beachtete, dass für gewisse Fälle eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der Flammengase eine Abnahme des Potentials bedingte. Diese Theorie, die im wesentlichen mit der älteren Hankel'schen übereinstimmt, bedarf nach den

bislang mitgetheilten Resultaten bedeutender Ergänzungen und Berichtigungen.

Zunächst muss von einer durch die Temperaturdifferenz der Electroden hervorgebrachten Electricitätserregung, also einer thermoelectricischen, abgesehen werden, da bei Anwendung einer glühenden und einer nicht glühenden Electrode die Erregung nur an der ersteren stattfindet. Offenbar hat man es bei dieser letzteren mit einer der Electricitätserregung durch Reibung analogen Wirkung zu thun. Auch eine electrolytische Wirkung der Flammengase ist ausgeschlossen. Es verhalten sich zwar zwei in die Flamme eingeführte Metalldrähte dem äusseren Anscheine nach wie zwei in einen Electrolyten eintauchende Metalle, nur mit dem grossen Unterschiede, dass der kalte Draht durch Berührung mit den Flammengasen gar nicht electromotorisch wirksam ist.

Im Folgenden theilen wir noch einige, für die Electricität der Flamme äusserst charakteristische Versuche mit, welche die vollkommene Analogie mit den bislang besprochenen Erscheinungen darthun und auf eine einheitliche Erklärung derselben führen.

§ 16. Erscheinungen, die durch die Reibung der Flammengase an den Electroden erklärt werden.

Im § 15 unserer früheren Arbeit haben wir einen Versuch beschrieben, welche gegen eine Eigenelectricität der Flamme zu sprechen schien. Führte man nämlich durch die Flamme hindurch einen oder mehrere isolirte Querdrähte, so wurde dadurch das Potential auf einer in die Flamme eingesenkten, glühenden Electrode gar nicht oder nur sehr unbedeutend modifizirt. Wir gingen damals von der Ansicht aus, dass, da ein solcher Querdraht die äussere, umhüllende Luftsicht mit dem Flammeninneren in leitende Verbindung setzt, ein Ausgleich der Electricitäten stattfinden müsse. Diese Anschaungsweise ist vollständig begründet, nur ist zu beachten, dass die mit dem Electrometer verbundene Electrode selbst glüht, mithin auch ihrerseits der

Reibung der Flammengase ausgesetzt ist. Ein Einfluss der eingeführten, isolirten Querdrähte kann offenbar nicht eintreten, da durch dieselben die Vorgänge bei der Reibung nicht beeinflusst werden.

Ein fernerer Versuch, welcher die Wirkung der Reibung weit unmittelbarer zu Tage treten lässt, ist der folgende:

Lässt man eine Gasflamme aus einem glühenden Platinrohre brennen, so ist die gesammte Flamme, was für Electroden man auch in ihre Nähe bringen oder in sie einführen mag, stets positiv. Der von uns früher hervorgehobene charakteristische Gegensatz zwischen äusserer Luftschicht und der Flamme, kommt hier ganz in Fortfall.

Ist das glühende Platinrohr abgeleitet, was vorausgesetzt wurde, so variieren die Werthe des Potentials auf der der Platte *M* entsprechenden Electrode um ein Bedeutendes, je nachdem sie glüht oder nicht, doch gelang es uns nicht, die positive Ladung derselben ganz zu zerstören, selbst nicht bei Einführung von Platinblechen, deren glühende Oberfläche die des glühenden Theiles der Röhre weit übertraf. Hieraus geht hervor, dass die sich durch den innigen Contact der Gastheilchen im Inneren der Röhre bildende freie positive Electricität sich der gesammten Flamme mittheilt, und dass jede in derselben mögliche Compensation durch Einführung glühender Metalle ausgeschlossen bleibt.

Zugleich ist hierdurch der Nachweis erbracht, dass Flammen, welche aus einer glühenden Brennröhre brennen, eine Eigenelectricität zukommt, die allerdings nicht durch die Verbrennung als solche, sondern durch die Reibung des Gases an dem glühenden Metalle der Brennröhre hervorgebracht wird.

§ 17. Isolirte Flammen.

Bislang sind wir immer von der Voraussetzung ausgegangen, dass Flammengase nur dann sich electrisch zeigen können, wenn sie in irgend einer Weise mit glühenden Körpern im Contact sind. Hiermit stehen in scheinbarem Widerspruch sämmtliche Versuche mit isolirten Flammen, in welche keine glühenden Körper eintauchen.

Die hierbei auftretenden Erscheinungen sind folgende:

Stellt man einen gewöhnlichen Bunsen'schen Brenner auf eine isolirende Unterlage und verbindet das Brennerrohr mit dem Electrometer, so ladet sich dasselbe bis zu einem Maximum von 1,0 bis 1,5 Dan., gerade so wie die Platte *M* in den früheren Versuchen, obwohl hier jeder glühende Körper mit Ausnahme der Flammengase selber und der in denselben zufällig suspendirten Theilchen ausgeschlossen ist. Berührt man den Brennerfuss ableitend, so geht momentan die Nadel auf die Ruhelage zurück, um nach Aufhebung der Ableitung nach etwa einer Minute langsam auf den früheren Stand zurückzukehren. Die positive Ladung des Fusses auf eine Reibung der Flammengase in oder an der Brenneröffnung zurückzuführen, ist unstatthaft, da früher nachgewiesen, dass nur an glühenden Metallen Electricitätserregung stattfindet.

Es lässt sich auch zeigen, dass nicht nur der Brennerfuss sich mit positiver Electricität ladet, sondern dass auch jeder in die die Flamme umhüllende Luftsicht eintauchende Leiter positiv electricisch wird.

Bringt man nämlich über oder neben der Flamme ein als Electrode dienendes Platinblech an, so zeigt dieses ebenso wie der Brennerfuss freie positive electrische Spannung. Zwischen letzterem und dem über der Flamme befindlichen Platinbleche besteht somit kein electrischer Gegensatz, sondern beide sind mit gleichnamiger Electricität geladen, vorausgesetzt, dass das Platinblech nicht glüht.

Verbindet man jetzt das Platinblech mit dem Fusse des Brenners durch einen Platindraht, so findet noch eine geringe Zunahme der Ablenkung der Electrometernadel statt, aber durchaus nicht etwa ein Zurückgehen gegen die Ruhelage, was der Fall sein müsste, wenn zwischen Flammenfuss und Flammenspitze eine electrische Differenz bestünde. Sobald man jedoch das Blech so tief senkt, dass es ins Glühen geräth, so kehrt die Nadel zur Ruhelage zurück, oder die Ladung des Systemes Brennerfuss und glühendes Platinblech wird selbst negativ, d. h. jetzt compensirt, resp. überwiegt die Erregung an dem glühenden Metall eine gewisse

andere Electricitätserregung, die jedoch nicht ihren Sitz in der Brennerröhre haben kann. Bevor wir auf das Wesen dieser der Flamme somit eigenthümlichen Electricitätserregung näher eingehen, sei noch erwähnt, dass auch vollkommen isolirte Spiritusflammen, bei deren Construction jegliches Metall vermieden worden ist, genau das gleiche Verhalten wie Bunsen'sche Brenner zeigen. Um die Electricität solcher Flammen dem Electrometer zuzuführen, kann man in doppelter Weise verfahren. Entweder senkt man in den Alkohol der Lampe einen Metalldraht ein, oder man stellt in etwa $1/2$ cm Entfernung ein Metallblech oder sonst einen beliebigen, leitenden Körper neben derselben auf, der mit dem Electrometer verbunden ist. In dem zuerst genannten Falle zeigt sich die Grösse der Ladung abhängig von der Natur des Metalles, da auch hier sich zur Flammenelectricität die Ladung des Elements Metall|Alkohol hinzuaddirt, resp. subtrahirt, denn dieses Element findet durch den von der Flamme aufsteigenden heissen Luftstrom stets eine Ableitung zur Erde.

Hieraus geht zugleich hervor, dass es überhaupt nicht möglich ist, eine Flamme vollständig isolirt aufzustellen, immer ist dieselbe durch die heisse Luftmasse mit der Erde in Verbindung gesetzt.

Eine Spirituslampe, deren Alkohol mit Platin, das positiv wird im Contact mit Alkohol, in Berührung war, lud sich im Verlaufe von einer Minute bis zu 1,2 Dan., als jedoch der Platindraht durch einen Aluminiumdraht, der negativ wird im Contact mit Alkohol, ersetzt wurde, und sonst alles umgeändert blieb, zeigte das Electrometer nur eine Ladung von 0,3 Dan. im Maximum. Dass in der That der aufsteigende Luftstrom als eine natürliche Ableitung fungirt, ergibt sich daraus, dass die Ablenkung bedeutend wächst, sich unter Umständen verdoppelt, sobald man selbst hoch über der Lampe (bis zu 1 m und darüber) einen zur Erde abgeleiteten Körper, z. B. die Hand einfügt.

Aus allen diesen Versuchen geht das eine mit voller Bestimmtheit hervor, dass in den Flammen selbst noch der

Sitz einer Electricitätserregung sein muss; es fragt sich, worin ist dieser zu suchen.

Betrachten wir zunächst eine isolirt brennende, leuchtende Gasflamme, so sind in derselben hellweissglühende Kohlenpartikelchen vorhanden, welche durch den von der Flamme aufsteigenden heissen Luftstrom mit der Erde in leitende Verbindung gesetzt sind. Nach dem von uns bewiesenen Satze, dass Gase im Contact mit glühenden Körpern positiv electricisch werden, müssen die Flammengase in jeder leuchtenden Flamme positive Electricität annehmen. Diese selbst, sowie die sie umgebende mit ihr leitend verbundene Luftsicht muss daher positiv geladen erscheinen, und zwar um so stärker, je vollkommener der von der Flamme aufsteigende heisse Luftstrom die negative Electricität der glühenden Kohlenpartikelchen fortschafft.

Dass in der That die in einer Flamme glühenden Partikelchen einer festen Substanz electromotorisch wirken können, ergibt sich, wenn man solche künstlich in dieselben einführt.

Der diesbezügliche Versuch war folgender. Der nichtleuchtenden Gasflamme eines zur Erde abgeleiteten Bunsen'schen Brenners wurde eine Luftelectrode gegenüber gestellt und dann Eisenpulver in die Flammengase eingestäubt. Die auf diese Weise in die Flamme eingeführten Eisentheilchen erhöhten deutlich und sehr energisch die Ladung der Electrode von 0,9 auf 1,2 Dan. (Mittel aus fünf Versuchen). Auch Spiritusflammen nahmen sofort eine stärkere Ladung an, sobald fein zertheiltes Eisen in dieselbe eingeführt wurde.

Das Einstreuen des Eisenpulvers geschah mittelst einer Messerspitze; das Durchbeuteln desselben durch Leinen oder Gaze war nicht statthaft, da hierdurch die Eisentheilchen schon durch Reibung an der Gaze lebhaft electricisch erregt wurden.

Ganz analog wie das Einstäuben von Eisenpulver wirkte das Einführen von Natriumdampf. Die Anordnung der Electroden an den Flammen ist durch Fig. 4 gegeben. Die Electrode *a* glühte, *b* befand sich in der heissen Luftsicht. Das Einführen eines reinen isolirten Querdrahtes in der

Richtung NN durch die Flamme hindurch änderte die Einstellung der Nadel nicht. Wurde der Querdraht jedoch durch etwas NaCl verunreinigt, so trat sofort eine Erhöhung der Ladung der Electrode b ein, die verschwand, wenn alles Natrium verdampft war. Ein sehr bemerkenswerther Umstand bei diesem Versuche ist der, dass eine gleiche Erhöhung nicht beobachtet wurde, wenn der mit NaCl bedeckte Draht an der der Electrode entgegengesetzten Seite der Flamme in der Richtung $N'N'$ in sie eingeführt wurde. Für das Gelingen des Versuches scheint demnach Bedingung zu sein, dass die die Electrode b treffenden Lufttheilchen mit glühenden geschmolzenen Natriumpartikelchen, deren Existenz im Saume der Flamme vorausgesetzt werden darf, im Contact gewesen sind.

Die durch Natrium gefärbte Flamme im Verein mit der glühenden Electrode b bildet daher ein System glühender, zur Erde abgeleiteter Leiter, durch dessen Contact die zwischen b und dem Flammensaum befindlichen Lufttheilchen positiv electricisch werden.

Doch auch vollkommen isolierte, ohne jegliches Metall construirte, nicht leuchtende Gas- und Alkoholflammen laden ein in ihrer Nähe befindlichen isolirten Körper stark mit positiver Electricität. Auch hier lässt sich die Erregung auf den Contact der heissen Gase mit in denselben enthaltenen glühenden Partikelchen zurückführen, da es unmöglich sein dürfte, vollkommen reine Flammen überhaupt herzustellen. Will man jedoch eine derartige Anschauungsweise nicht zulassen, so muss man nothgedrungen annehmen, dass heisse Gase im Contact mit glühenden Gasen sich ebenso verhalten, wie im Contact mit glühenden festen oder flüssigen Körpern; denn in der That verhält sich eine isolirt aufgestellte nicht leuchtende Flamme ihr von aussen genäherten Körpern gegenüber, genau wie die zur Erde abgeleitete Kugel des Paquelin'schen Brenners, und es liesse sich der von uns in den ersten Paragraphen dieser Mittheilung für glühende feste Körper nachgewiesenen Satz dahin erweitern, dass man sagte:

Gase werden im Contact mit glühenden Körpern

seien dieselben fest, flüssig oder gasförmig, positiv electrisch.

§ 18. Influenzirende und aufsaugende Wirkung isolirter Flammen.

Da sich eine isolirt aufgestellte Flamme derartig ladet, dass der Brenner positiv wird, während die in ihr glühenden Theilchen negativ geladen erscheinen, so muss bei genügender Empfindlichkeit des Electrometers eine Flamme auf eine zweite isolirt aufgestellte und mit den Quadranten des Electrometers verbundene durch Influenz oder Aufsaugung einwirken.

Bei einer Entfernung der beiden Flammen bis zu 30 cm geräth in der That die Electrometernadel in heftige Schwan- kungen, sobald man abwechselnd Flammenspitze und Brennerfuss der influenzirenden Flamme ableitet.

Aus dem Sinne, in welchem die Bewegung der Nadel erfolgt, ergibt sich, dass, wenn man die Flamme bei isolirtem Brenner ableitend berührt, ein positiv geladener Körper, nämlich der die Electricität der Flammengase aufnehmende Brenner influenzirend wirkt, dass dagegen ein negativ geladener Körper, nämlich die in der Flamme suspendirten Theilchen (oder bei anderer Anschauung die glühenden Gase der Flamme selbst) auf die isolirte Flamme einwirkt, wenn man den Fuss des Brenners ableitet.

Bringt man die influenzirende Flamme der isolirten noch näher oder am besten über derselben an, so tritt sicher an Stelle der influenzirenden Wirkung eine aufsaugende der isolirten Flamme. Es zeigt sich dann, dass das System Brenner und Flamme stets die Electricität an seiner Oberfläche enthält, deren Ableitung zur Erde am unvollkommensten ist.

Ist z. B. die obere Flamme isolirt, so schafft der von beiden aufsteigende heisse Luftstrom die negative Electricität der glühenden Theilchen fort, und über das System Brenner und Flamme verbreitet sich freie positive Electricität. Leitet man jedoch den Brennerfuss und damit auch die

Electricität des heissen die glühenden Theilchen berührenden Gases ab, so erscheint die Flamme stark negativ geladen.

Eine über einer zweiten Flamme aufgestellte Flamme ist daher entweder negativ oder positiv electrisch, je nachdem der Brenner oder der von der Flamme aufsteigende Luftstrom abgeleitet ist.

Nebenbei sei bemerkt, dass eine mit einem Quadranten-electrometer verbundene, isolirt aufgestellte Flamme ein äusserst empfindliches Electroskop für die Electricität der Zimmerluft ist. Es genügt z. B., eine Wolke Tabakrauch in die über die Flamme befindliche Luftsicht einzublasen, um dieselbe stark negativ zu electrisiren.

Minimale Electricitätserregungen, wie sie bei der Bewegung des Körpers nicht zu vermeiden sind, erhalten die Nadel des Electrometers in steten Schwankungen, sodass an isolirten Flammen exacte Messungen anzustellen ein Ding der Unmöglichkeit ist. Daher wurde auch bei den früher mitgetheilten Versuchen nur an zur Erde abgeleiteten Flammen experimentirt, wodurch herbeigeführt wurde, dass wir die Electricitätserregung durch Reibung und die Eigenelectricität der Flamme übersahen.

Die eine Flamme verlassenden Gastheilchen sind nach der von uns gegebenen Anschauungsweise mit positiver Electricität behaftet und verlassen dieselbe positiv electrisch. Durch brennende Flammen wird daher die Luft des Zimmers schwach electrisirt, was sich auch am Electrometer direct nachweisen lässt. Dieser Nachweis ist bereits von Giese¹⁾ gebracht; wir haben die dort erwähnten Versuche vollständig bestätigt gefunden. Diese erklären sich daraus, dass in der That die Luft eines Zimmers durch eine brennende Flamme gleichsam mit electrischen Lufttheilchen gemischt wird.

§ 19. Erklärungen einiger bei den Flammen auftretenden singulären Erscheinungen.

Im § 12 hatten wir nachgewiesen, dass kalte Metalle durch erhitze Gase nicht electromotorisch erregt werden, und dass überall da, wo eine scheinbare Erregung derselben

1) Giese, Wied. Ann. 17. p. 530. 1882.

stattfindet, der Grund hiervon zu suchen ist in dem sich bildenden galvanischen Elemente zwischen eben diesem Metalle und den auf ihnen haftenden Ueberzügen von Salzen, Oxyden oder Feuchtigkeitsschichten. Das heisse Gas als solches wirkt nicht electromotorisch, sondern bildet nur die Ableitung zur Erde für die Electricität des Electrolyten.

Durch eine abgeleitete Flamme ist nun eine solche in viel vollkommener Weise geboten, als durch einen Strom erhitzten Gases; daher ist es nur eine Folge der oben nachgewiesenen Thatsache, dass oxydirbare Metalle, in die Flamme eingeführt, andere Werthe geben, als nicht oxydirbare. Magnesium, Aluminium und Natrium werden gegen sie umhüllende Oxydschichten oder auch Flüssigkeitsschichten stark negativ electricisch; derartige Metalle bleiben daher, auch selbst als Luftelectroden verwandt, meist negativ electricisch, und wenn man solche aus der heissen Luftsicht in die Flamme hineinrückt, so wechselt das Potential nicht sein Zeichen, da alsdann zu der electrolytischen negativen Erregung die in gleichem Sinne wirkende der Flamme hinzukommt. Daher geben auch derartige Metalle, als Flammenelectrode verwandt, so sehr viel grössere Werthe als edle Metalle (Vgl. Tab. auf p. 202 der früheren Arbeit). Den letzteren kann man genau die gleichen Eigenschaften ertheilen, wie den oxydirbaren, sobald man sie mit electrolytisch wirkenden Salzen überzieht.

Der von Hankel¹⁾ ausgesprochene Satz, „dass alle an den in und über der Flamme befindlichen Metallen beobachteten Electricitäten nichts weiter sind, als die an den Endpunkten oder Polen eines galvanischen Elementes, das aus den gewählten Metallen als festen und dem Alkohol nebst den erhitzten Gasen der Flamme als flüssigen Leitern besteht, auftretenden Spannungen“, bewahrt somit seine Gültigkeit nur so lange, als wirklich das als Electrode dienende Metall mit einer Flüssigkeit (bei Hankel's Versuchen der Alkohol der Lampe) oder einer electrolytisch wirkenden Oxydschicht in Berührung ist. Ist letzteres der

1) Hankel, Pogg. Ann. 108. p. 148. 1859.

Fall, so wird damit die gesammte Erscheinung der Flammen-electricität nur noch complicirter, und die electrolytischen Erregungen addiren sich algebraisch zu der in der Flamme durch den glühenden Körper bedingten hinzu. Daher ist scheinbar die electromotorische Kraft der Flamme von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit der in die Flamme eingeführten Metalle abhängig.

* Aus der entwickelten Theorie ergibt sich zugleich der Einfluss der Grösse der Electroden auf die electromotorische Kraft, die scheinbar sehr abnorme Vorgänge zur Folge haben kann.

Von den Electroden sei die eine grossplattig, die andere von kleiner Oberfläche und beide auf gleicher Temperatur. Die eine sei ferner mit dem Electrometer verbunden, die andere zur Erde abgeleitet. Eine Vertauschung der Electroden kann in einem aufsteigenden Strome eines homogenen glühenden Gases alsdann keinen Wechsel in dem Vorzeichen des Potentials hervorbringen; nur wird bei der Zuleitung durch die kleinere Electrode dasselbe langsamer sein Maximum erreichen. Man denke sich nun statt des erhitzten Gases eine mit glühenden Partikelchen erfüllte Flamme, die kleinere Electrode mag die ableitende sein. Eine verhältnissmässig kleine Anzahl glühender Theilchen trifft dieselbe, die ihre negative Electricität an dieselbe abgeben, sodass ein gleiches Quantum positive Electricität in der Flamme frei wird. Das letztere wird aber nicht hinreichen, die ganze negative Electricität der übrigen, die Flamme erfüllenden Partikelchen zu neutralisiren; diese werden also noch freie negative Electricität an die grössere Electrode abgeben können, und zwar um so mehr, je grösser dieselbe ist, und je stärker sie selbst glühen. Nun sei die grössere Electrode abgeleitet. Sie entzieht einer relativ grossen Anzahl glühender Partikelchen ihre negative Electricität; die positive wird sich nun reichlicher in der Flamme verbreiten und sowohl den Einfluss der Reibung an der kleineren, glühenden Electrode, wie die geringe Zufuhr negativer Electricität durch den Anprall relativ weniger, glühender Theilchen gegen letztere überwiegen können, sodass die Electrode positiv erscheint. Innerhalb gewisser Grenzen lässt sich diese

Betrachtung auch anwenden, selbst wenn die kleinere Electrode lebhafter glüht, als die grössere.

Ein in diese Kategorie gehöriger Versuch (ein feiner weissglühender Platindraht war positiv gegen einen dicken rothglühenden) ist schon von Henrici¹⁾ beschrieben und auf Reibung innerhalb der Flamme zurückgeführt. Die von ihm gegebene Erklärung, bei welcher die Potentialdifferenz allein in der Verschiedenheit der Grösse der Oberfläche gesucht wird, scheint uns nicht ausreichend zu sein. Die in der Zeiteinheit entwickelte Electricitätsmenge ist zwar der Grösse der Oberfläche proportional, die Höhe des zu erreichenden Potentials dagegen davon unabhängig.

Ersetzt man den einen der in der Flamme glühenden Drähte durch einen rothglühenden Platintiegel, so tritt der Einfluss der Grösse der Oberfläche noch eclatanter hervor. In Betreff der Anordnung dieses Versuches genügt wohl ein Hinweis auf § 14 unserer früheren Arbeit.

In analoger Weise erklärt sich auch der eingangs dieser Arbeit und früher mehrfach betonte, auffällige Umstand, dass Electroden, sobald sie beide in der Flamme befindlich sind, trotz grosser Temperaturdifferenzen so ungemein geringe electromotorische Kräfte hervorrufen. Ist z. B. die glühende Electrode zur Erde abgeleitet, so wird die sich an ihr entwickelnde, negative Electricität, sowie auch die der glühenden sonst in der Flamme suspendirten und sie treffenden Theilchen zur Erde abgeleitet. Die isolirte, mit dem Electrometer verbundene, nicht glühende Electrode empfängt zwar eine dem abgeleiteten negativen Electricitätsquantum entsprechende positive Ladung, wird dabei aber gleichzeitig von einer grossen Anzahl nicht glühender und glühender Theilchen getroffen. Solange die Electrode innerhalb der Flamme befindlich ist, überwiegen offenbar die letzteren, ihre definitive Ladung kann daher auch nur eine relativ geringe sein gegen die, welche sich zeigt, sobald die Electrode ganz aus der Flamme heraus in die heisse Luftschicht gerückt wird. In dieser Lage wird sie nur von heissen nicht glühenden Lufttheilchen getroffen, daher muss sich jetzt das Maximum

1) Henrici, Pogg. Ann. 79. p. 476. 1850.

der Wirkung zeigen. Die Abnahme der electromotorischen Kraft ist daher nur scheinbar durch die Zunahme der Leitungsfähigkeit der zwischen den Electroden befindlichen Gasschichten bedingt.

Auch eines ferneren singulären Punktes sei hier noch gedacht:

Stellt man der Flamme eines zur Erde abgeleiteten Bunsen'schen Brenners, in die kein glühendes Metall ein-taucht, einen mit relativ schlecht leitenden Ueberzügen (z. B. geschmolzenem Wachs, destillirtem Wasser) bekleideten Platin-draht oder ein mit Wasser gefülltes, durch einen Platindraht abgeleitetes Glasrohr als Luftelektrode gegenüber, so zeigt dieselbe negative Electricität. Ist der Brenner dagegen entweder isolirt, oder die Flamme durch ein in sie eingeführtes glühendes Metall oder durch die in den heisen Luftstrom eingeführte Hand abgeleitet, so verhält sich die Electrode normal. Das abweichende Verhalten tritt also nur dann ein, wenn der positiven Luft- oder Brennerelectricität im Gegensatz zu der negativen, der Flamme eine gute Ableitung zur Erde geboten ist, sodass von vornherein die letzteren die Tendenz haben wird, zu überwiegen. (Vgl. § 18 dieser Arbeit).

Eine befriedigende Erklärung dafür, dass derartige an der Electrode haftende Ueberzüge dieses Ueberwiegen herbeiführen, sind wir ausser Stande zu geben. Rein electrolytischer Natur ist diese Einwirkung jedenfalls nicht, da Platin durch destillirtes Wasser schwach positiv erregt wird. Ein Ausglühen des verunreinigten Drahtes bringt ihn sofort wieder auf seinen normalen Zustand zurück. Sollen daher die Versuche an Flammen durch die genannten Einflüsse nicht beeinträchtigt werden, so hat man stets ausgeglühte Drähte als Electroden zu benutzen. Schon nach längerem Liegen an der Luft kann nämlich ein anscheinend reiner Draht das gleiche Verhalten, wie ein absichtlich verunreinigter zeigen.

§ 20. Kurze Uebersicht der Versuche an Flammen.

Zum Schlusse sei es gestattet, die wichtigsten der früher und jetzt mitgetheilten Versuche an Flammen kurz zusam-

menzustellen und, wo es erforderlich erscheint eine gedrängte Erklärung beizufügen.

1. Zwischen Flammenbasis und Flammenspitze existirt an und für sich kein electrischer Gegensatz. Letzterer wird nur hervorgerufen, wenn glühende Körper in irgend welcher Form in die Flamme eingeführt werden. (Vgl. frühere Arb. § 3.)

2. Die scheinbare Polarisation der Flamme im Querschnitt überwiegt die Längspolarisation bedeutend, da mit dem gänzlichen Entfernen der einen Electrode aus der Flamme letztere nur von nicht glühenden, erhitzten Gastheilchen getroffen wird; in diesem Falle muss daher das Maximum der Spannungsdifferenz eintreten. (Vgl. frühere Arb. § 4 und 5, diese Arb. § 19.)

3. Es ist gleichgültig, wie gross die Gasmasse ist, in welche man zwei Electroden einsenkt. Bei Anwendung derselben Electroden muss die Erregung daher in einer grossen Flamme dieselbe sein, wie in einer kleinen. (Vgl. frühere Arbeit § 3.)

4. Der Wechsel der Polarität der Flamme bei geeigneter Verschiebung der Electroden ist dadurch bedingt, dass stets die Electricität sich frei über die Flamme verbreitet, deren Ableitung zur Erde am unvollkommensten ist. Auch spielt hier mit hinein, dass die heisse, die Flamme umgebende Luftsicht durch den Contact mit den in der Flamme vorhandenen glühenden Gastheilchen oder festen Körpern positiv electricisch wird. (Vgl. frühere Arbeit § 5.)

5. Das Einführen in der Flamme verdampfender Salze vermehrt die Anzahl der in derselben befindlichen glühenden Theilchen, daher muss dadurch eine Steigerung der electromotorischen Kraft herbeigeführt werden. (Vgl. frühere Arbeit § 8, diese Arbeit § 17.)

6. Wählt man als Ableitung der Flamme verschiedene Metalle, so ist die electromotorische Kraft abhängig von der Natur dieser Metalle, wenn sich auf denselben electrolytisch wirkende Ueberzüge bilden. Edle Metalle geben stets Werthe, die innerhalb derselben Grenzen liegen. (Vgl. frühere Arbeit § 6; diese Arbeit § 19.)

7. Die Beschaffenheit der Luftelectrode spielt mit Aus-

nahme einzelner Singularitäten keine Rolle, da sie nur zur Aufnahme schon vorhandener Electricität dient. (Vgl. diese Arbeit § 12.)

8. Ein weissglühender Platindraht innerhalb der Flamme muss ebenso erregt werden wie in Luft; die electrische Differenz zwischen beiden muss gleich Null sein, da alle Gase gleich stark positiv erregt werden. (Vgl. frühere Arbeit § 15.)

9. Aus demselben Grunde kann eine Umkehrung des Verbrennungsprocesses keinen Einfluss auf die Polarität der glühenden Electroden haben. (Vgl. frühere Arbeit § 15.)

10. Flammen, die mit keinen oder nur kalten Metallen in Berührung sind, zeigen freie negative oder positive Electricität, je nach der Güte der Ableitung der einen oder anderen zur Erde. Die electromotorische Kraft wird hier hervorgebracht durch den Contact der heissen Gas- und Lufttheilchen an den in der Flamme suspendirten glühenden Partikelchen fester Körper oder an den Molekülen des glühenden Gases selber. (Vgl. diese Arbeit § 17.)

11. Da somit in jeder Flamme freie Electricität vorhanden ist, so wirken zwei in nicht zu weiter Entfernung befindliche Flammen electrisch aufeinander ein. (Vgl. diese Arbeit § 18.)

12. Da die Gastheilchen eine Flamme electrisirt verlassen, so ladet eine in einem Zimmer brennende Flamme die Luft desselben schwach mit positiver Electricität. (Vgl. diese Arbeit § 18.)

Somit ist der Nachweis gebracht, dass jede Flamme aufgefasst werden kann als ein Strom heissen Gases, der von aussen eingeführte, glühende Electroden, sowie die in ihm suspendirten glühenden Körperchen negativ electrisch erregt.

Wolfenbüttel, im März 1883.

III. *Ueber electrische Schwingungen.*
Ueber die Polarisationserscheinungen, welche
durch dieselben hervorgebracht werden;
von A. Oberbeck.

(Hierzu Taf. IX Fig. 5—9.)

(Dritte Abhandlung.¹⁾)

1. In dem letzten Abschnitt meiner zweiten Abhandlung über electrische Schwingungen habe ich an einigen Beispielen nachgewiesen, dass man die Polarisationserscheinungen bei schnell wechselnden Strömen durch die Ablenkung des Electrodynamometers messen kann. Seitdem wurden weitere Versuche nach derselben Methode angestellt, welche hier mitgetheilt werden sollen. Dieselben betreffen hauptsächlich die Polarisation einer grösseren Anzahl von Metallen in concentrirter Kochsalzlösung, sowie die Polarisation von Kupfer und Zink in den Lösungen ihrer schwefelsauren Salze.

Die Polarisation wird durch den Zahlenwerth einer Grösse q gemessen, deren Bedeutung aus der von F. Kohlrausch²⁾ gegebenen Theorie dieser Erscheinungen folgt. Dieselbe beruht auf der Annahme, dass die durch kurze oder sehr schwache electrische Ströme erzeugte electromotorische Kraft der Polarisation der Dicke der Gasschichten auf den Metallplatten proportional ist. Da letztere unter den angegebenen Umständen der der Flächeneinheit der Electroden zugeströmten Electricitätsmenge e_1 proportional gesetzt werden kann, so kann man die electromotorische Kraft durch das Product:

$$q_1 e_1$$

ausdrücken, in welchem q_1 eine Constante ist, die nur von dem Material der Electroden, von der Flüssigkeit und von den Zersetzungsp producten derselben abhängt. Kohlrausch bezeichnet dieselbe als erste Polarisationscon-

1) Oberbeck, Wied. Ann. 17. p. 816—841. 1882 und 19. p. 213 bis 226. 1883.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 143—154. 1872.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XIX.

stante (l. c.). Haben beide Electroden die gleichen Flächen x , ist ferner e die ganze in dem gleichen Zeitabschnitte durch die Flüssigkeit gegangene Electricitätsmenge, so ist:

$$e_1 = \frac{e}{x}.$$

Setzt man:

$$(1) \quad q_1 = qx,$$

so kann man die electromotorische Kraft auch durch das Product: $q \cdot e$ ausdrücken.

Durch die Art ihrer Einführung haben die umgekehrten Werthe von q und q_1 die Bedeutung von Condensatorcapacitäten.¹⁾ Da letztere stets durch eine Gleichung von der Form:

$$e = cV$$

definirt werden, wo V eine Potentialdifferenz bedeutet, die eben angegebene Bezeichnung aber:

$$qe = V,$$

geschrieben werden kann, so folgt:

$$(2) \quad c = \frac{1}{q}.$$

Bezeichnet man ferner mit c_1 die Capacität desselben Condensators für die Flächeneinheit, setzt man also:

$$c_1 = \frac{e}{x}, \quad \text{so ist:}$$

$$(3) \quad c_1 = \frac{1}{q_1}.$$

Die Bestimmung der Grössen q und q_1 gestattet daher die Berechnung der Condensatorcapacitäten der Electrodenflächen und zwar, wie schon am Schluss der letzten Abhandlung bemerkt, unter sehr günstigen Umständen. Zu dem Zweck musste allerdings erst die Vorfrage entschieden werden, in wie weit das zu Grunde liegende Gesetz der Proportionalität richtig ist. Dasselbe kann am einfachsten durch Bestimmung von q und q_1 für verschiedene grosse Electrodenflächen geprüft werden. Die Veränderungen von q_1 geben ein Maass für die Abweichungen von jenem Gesetz oder, wie man es auch ausdrücken kann, für die Verände-

1) Vgl. R. Colley, Pogg. Ann. 157. p. 405. 1875 und Wied. Ann. 7. p. 206—242. 1879.

rungen der Capacität als Function der Stromdichtigkeit, welche unter sonst gleichen Umständen mit der Electrodenfläche umgekehrt proportional ist.

I. Die Beobachtungsmethode.

2. Im allgemeinen habe ich die fr her¹⁾ beschriebene Beobachtungsmethode beibehalten. Als Stromquelle diente der Sinusinductor mit zwei Multiplicatoren. Die Wechselströme der einen Rolle gingen durch die Flüssigkeitszelle, deren Polarisation eine Phasenverschiebung der polarisirenden electricischen Schwingungen bewirkt. Infolge dessen gibt das Electrodynamometer einen Ausschlag, welcher als Maass der Grösse q dient. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 5 dargestellt.

Von der Multiplikatorrolle M_1 geht eine Leitung zu den festen Rollen F des Electrodynamometers, von dort durch zwei bifilar gewickelte Widerstandsrollen R zu einem Umschalter U . Vermittelst desselben kann der Strom entweder direct nach M_1 zurückgeführt oder noch durch die Polarisationszelle P geleitet werden.

Der zweite Stromkreis besteht aus dem anderen Multiplikator M_2 , dem Commutator C , der beweglichen Rolle B und dem Widerstandskasten K . Die beiden Multiplicatoren befinden sich bei der Messung der Polarisation in gekreuzter Stellung.

Nach den früheren Auseinandersetzungen kann man es bei gekreuzter Stellung der Multiplicatoren und ohne Polarisationszelle durch passende Wahl des Widerstandes in einem Stromkreis dahin bringen, dass das Electrodynamometer keine Ablenkung zeigt, weil der Phasenunterschied der Wechselströme $\frac{1}{2}\pi$ beträgt. Demnach wurde bei Beginn jeder Versuchsreihe der Umschalter U so gestellt, dass der Strom nicht durch P ging, und dann der Widerstand in K so regulirt, dass keine Ablenkung erfolgte. Hierbei mussten Widerstände eingeschaltet werden, welche zwischen 180 und 300 S.-E. lagen, sodass der Gesamtwiderstand dieses Kreises

1) Oberbeck, Wied. Ann. 19. p. 224. 1883.

etwa 1000 bis 1100 S.-E. betrug. Diese Schwankungen der einzuschaltenden Widerstandswerte röhren davon her, dass die Multiplicatoren nicht immer ganz senkrecht zueinander standen. Durch die weiter unten beschriebene Art der Berechnung sind dieselben ohne Einfluss auf das Beobachtungsresultat.

Der Widerstand des ersten Kreises blieb stets unverändert und betrug 3093 S.-E. Derselbe war so gross gewählt worden, dass der durch Einschaltung der Polarisationszelle hinzutretende Flüssigkeitswiderstand dagegen verschwindend klein war. Durch einen besonderen Versuch wurde noch festgestellt, dass eine weitere Vermehrung dieses Widerstandes keine erhebliche Ablenkung bewirkte. Bei Einschaltung einer bifilar gewickelten Rolle von Neusilberdraht von mehr als 500 S.-E. erfolgte nur ein Ausschlag von fünf Scalentheilen. Die Flüssigkeitswiderstände waren stets viel kleiner und erreichten niemals 100 S.-E.

Wird nach Regulirung der Stromkreise in der beschriebenen Weise der Umschalter U umgelegt, so erfolgt eine Ablenkung des Electrodynamometers. Dieselbe wurde stets für die beiden Stellungen des Commutators C beobachtet und die Differenz der notirten Scalentheile (α) genommen.

Nach der in der früheren Abhandlung¹⁾ mitgetheilten Rechnung gilt für α die folgende Formel:

$$(4) \quad \alpha = \frac{k \cdot q \cdot E_1 E_2 n w_2}{2 \pi \left\{ w_1^2 + n^2 \pi^2 \left(p_1 - \frac{q}{n^2 \pi^2} \right)^2 \right\} \left\{ w_2^2 + n^2 \pi^2 p_2^2 \right\}}.$$

Hierin bedeuten, wie früher, E_1 und E_2 die Maximalwerthe der inducirten electromotorischen Kräfte der beiden Multiplicatoren, wenn die Anzahl der Stromwechsel in der Secunde eins ist, w_1 und w_2 die Widerstände der beiden Stromkreise, p_1 und p_2 die Summen der Inductionspotentiale in denselben. Der Winkel η der beiden Multiplicatoren ist zu 90° angenommen. Ferner ist n die Schwingungszahl und q die oben definirte Polarisationsconstante. Endlich ist k diejenige doppelte Ablenkung, welche ein Strom von der In-

1) l. c. p. 228.

tensität Eins bewirkt, wenn man Ausschläge nach beiden Seiten durch Umkehr des Stromes in der beweglichen Rolle hervorbringt.

Die Grössen p_1 und p_2 lassen sich nach den Bestimmungen der früheren Abhandlung¹⁾ berechnen.

Was zunächst den zweiten Stromkreis betrifft, so befindet sich in demselben der Multiplikator M_2 und die Rolle B . Für dieselben hatte sich ergeben:

$$\pi p_2 = 2,765 \text{ S.-E. Sec.}$$

Die Schwingungszahl n wurde in den meisten Fällen so regulirt, dass sie in der Nähe von 80 lag, sodass also der Magnet 40 Umdrehungen in der Secunde machte. Also:

$$80\pi p_2 = 221,2.$$

Setzt man in runder Summe:

$$w_2 = 1000 \text{ S.-E.},$$

$$\text{so ist: } w_2^2 + n^2 \pi^2 p_2^2 = w_2^2 \left\{ 1 + \frac{n^2 \pi^2 p_2^2}{1000^2} \right\} = w_2^2 1,05.$$

Den ersten Factor des Nenners der Formel (4) kann man in der Form schreiben:

$$w_1^2 + \left(n\pi p_1 - \frac{q}{n\pi} \right)^2.$$

Die Grösse p_1 besteht aus den Inductionspotentialen des Multiplikators M_1 und den festen Rollen F . Nach den früheren Berechnungen ist:

$$\pi p_1 = 7,152 \text{ S.-E. Sec.} \quad 80\pi p_1 = 572,16.$$

Hätte q bei derselben Schwingungszahl 80 den Werth 143 800, so wäre die Klammer Null. Die beobachteten Werthe von q lagen theils über, theils unter dieser Zahl, die grösseren meist in der Nähe derselben. Hieraus geht hervor, dass der Werth der Klammer im allgemeinen so klein im Vergleich zu $w_1^2 = 3093^2$ ist, dass dieselbe vernachlässigt werden kann.

Demnach erhält man den folgenden einfacheren Ausdruck für die Ablenkung:

$$(5) \quad \alpha = \frac{k E_1 E_2 n \cdot q}{2\pi w_1^2 w_2 \cdot 1,05}.$$

Ausser dieser Ablenkung wurde gleichzeitig die Schwingungszahl n beobachtet, indem die Zeit für 2000 ganze Um-

1) l. c. p. 219—221.

drehungen des Magnets festgestellt wurde. Wie schon bemerk't, wurde das treibende Gewicht stets so gewählt, dass n in der Nähe von 80 lag. Bezeichnet man die Ablenkung für diese Schwingungszahl mit α_0 , so kann dieselbe aus der Gleichung:

$$(6) \quad \alpha_0 = \alpha \cdot \frac{80}{n}$$

berechnet werden. Setzt man diesen Werth in (5) ein, so ist:

$$(7) \quad \alpha_0 = \frac{k \cdot E_1 E_2 \cdot q \cdot 80}{2 \pi w_1^2 \cdot w_2 \cdot 1,05}.$$

3. Schon bei den ersten Versuchen, welche in der früheren Abhandlung mitgetheilt worden sind, hatte sich gezeigt, dass der magnetische Zustand der Stahlplatte des Sinusinductors veränderlich zu sein schien, und dass das magnetische Moment derselben im Laufe der Zeit langsam abnahm. Von demselben hängen aber die in den eben entwickelten Formeln vorkommenden Grössen E_1 und E_2 ab. Von solchen, zum Theil unregelmässigen Veränderungen mussten die Resultate unabhängig gemacht werden. Nach verschiedenen zu diesem Zwecke angestellten Versuchen bin ich schliesslich bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben.

Bei der in Fig. 5 dargestellten Versuchsanordnung erhält man, nach Ausschaltung der Polarisationszelle und passender Widerstandsregulirung keinen Ausschlag des Elektrodynamometers. Man beobachtet aber eine recht bedeutende Ablenkung desselben, sobald man die Multiplikatorrollen aus der gekreuzten in die parallele Stellung bringt. Diese Ausschläge wurden bei sonst unveränderter Anordnung der beiden Stromkreise zu Anfang und Ende jeder Versuchsreihe beobachtet. Dieselben können nicht aus den allgemeinen Formeln der früheren Abhandlung¹⁾ berechnet werden, weil hier auch die gegenseitige Induction der beiden Multiplicatoren in Betracht kommt. Es lässt sich aber übersehen, dass der Mittelwerth der Producte der beiden Wechselströme durch folgenden Ausdruck:

1) l. c. p. 215.

$$\frac{1}{2} \frac{n^2 E_1 E_2}{w_1 w_2} \left\{ 1 + a n^2 + b n^4 + \dots \right\}$$

dargestellt werden kann.

Hierin haben E_1 , E_2 , w_1 , w_2 und n dieselbe Bedeutung wie in den Formeln (4) bis (7). Die Coefficienten der nach Potenzen von n^2 entwickelten Reihe enthalten die Widerstände w_1 , w_2 , die Selbstinductionscoefficienten p_1 und p_2 und den Coefficienten der gegenseitigen Induction. Beobachtet man die Ablenkungen des Electrodynamometers bei verschiedener Rotationsgeschwindigkeit des Magnets, also für verschiedene n , so kann man daraus den Einfluss der höheren Glieder der Reihe entnehmen und die Coefficienten berechnen. Hierüber angestellte Versuche ergaben, dass man nur die beiden ersten Glieder zu berücksichtigen braucht. Bezeichnet man die doppelte Ablenkung der beweglichen Rolle in Scalentheilen bei der Schwingungszahl n mit β , so ist:

$$(8) \quad \beta = \frac{k E_1 E_2 n^2}{2 w_1 w_2} (1 + a n^2).$$

Zur Berechnung von a wurden für drei verschiedene Schwingungszahlen die zugehörigen Werthe β beobachtet. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Jeder Werth von β ist das Mittel aus sechs einzelnen Beobachtungen.

Nr.	n	β	β/n^2
1	68,80	461,5	0,09772
2	80,60	601,5	0,09252
3	92,25	751,5	0,08830

Berechnet man a aus 1 und 3, so erhält man einen negativen Werth, und zwar:

$$a = -0,000\,022\,7.$$

Mit Benutzung dieser Zahl findet man für:

$$\frac{\beta}{n^2(1 + a n^2)} = \frac{k E_1 E_2}{2 w_1 w_2},$$

die folgenden Werthe:

aus 1 und 3: 0,109 45,

aus 2: 0,108 64.

Dieselben stimmen hinreichend überein, um die Formel für β in den Grenzen der vorkommenden Schwingungszahlen anwendbar erscheinen zu lassen.

Wie schon bemerkt, wurden die Werthe von β bei Beginn und am Schluss jeder Versuchsreihe beobachtet. Da die Schwingungszahlen stets in der Nähe von 80 gehalten wurden, so konnte zunächst aus jedem beobachteten β und zugehörigen n der der Schwingungszahl 80 entsprechende Werth β_0 aus der Gleichung:

$$(9) \quad \beta_0 = \beta \left(\frac{80}{n} \right)^2,$$

berechnet werden. Dann ist:

$$\beta_0 = \frac{k E_1 E_2 80^2 \cdot (1 + \alpha n^2)}{2 w_1 w_2}.$$

Berechnet man den Factor $1 + \alpha n^2$ mit Benutzung des oben gefundenen Werthes von α für die Schwingungszahl 80, so ergibt sich:

$$(10) \quad \beta_0 = \frac{k E_1 E_2 80^2 \cdot 0,8547}{2 w_1 w_2}.$$

Bildet man aus (7) und (10) den Quotienten α_0/β_0 , so erhält man die Gleichung:

$$(11) \quad \frac{\alpha_0}{\beta_0} = \frac{q}{80 \cdot 1,05 \cdot 0,8547 \cdot \pi \cdot w_1}.$$

Da $w_1 = 3093$ S.-E., so lässt sich der Zahlenfactor im Nenner berechnen; derselbe gibt 697 600 oder in runder Summe 700 000. Also ist:

$$(12) \quad q = \frac{\alpha_0}{\beta_0} 700 000 \cdot \text{S.-E. Sec.}$$

Bei der Angabe der einzelnen Versuchsresultate werde ich mich zunächst darauf beschränken, die Quotienten α_0/β_0 , welche ich stets durch den Buchstaben y bezeichnen will, mitzutheilen. Am Schlusse werde ich auf die Berechnung von q nach absoluten Einheiten eingehen.

Die Bildung des Quotienten α_0/β_0 gewährt mehrere Vorteile. Zunächst wird das Resultat (Gl. 11) unabhängig von dem Widerstande des zweiten Stromkreises w_2 , welcher, wie oben bemerkt, gewisse Schwankungen erfuhr. Ferner ist

dasselbe unabhängig von dem magnetischen Zustand der Stahlplatte.

Da indess die Kenntniss der electromotorischen Kraft des polarisirenden Stromes an sich von Interesse ist, so habe ich dieselbe mit derjenigen eines Daniell'schen Elements verglichen. Anfänglich (im Nov. 1882) war $E_1 = 0,03$ Dan. Nach Abschluss der Versuche (im März 1883) fand sich: $E_1 = 0,023$ Daniell. Für die mittlere Schwingungszahl $n = 80$ war daher die electromotorische Kraft des polarisirenden Stromes im Maximum:

im Anfang: 2,4 Daniell,
zu Ende: 1,84 Daniell.

4. Als Electroden wurden hauptsächlich Metallplatten, in einigen Fällen auch Drähte benutzt. Die Platten hatten eine Breite von 5 mm, eine Länge von 30 bis 40 mm. Die eine Seitenfläche derselben, sowie die schmalen Seitenkanten, waren durch einen Schellacküberzug isolirt. Sie wurden von zwei Klemmschrauben, welche in einem Holzklötzchen befestigt waren, so gehalten, dass ihre freien Seitenflächen einander zugekehrt waren. Das Holzklötzchen konnte mit Hülfe einer Mikrometerschraube gehoben und gesenkt werden, so dass es möglich war, die Platten um ein genau abgemessenes Stück in die Flüssigkeit einzutauchen. Freilich ist die hier-nach berechnete, mit der Flüssigkeit in Berührung befindliche Plattengrösse stets etwas zu klein, weil die Flüssigkeit an der Platte capillar in die Höhe steigt. Nachdem die Platten aber sämmtlich einen hohen Grad von Politur erhalten hatten, war die Steighöhe augenscheinlich nur sehr gering. Die Platten wurden gewöhnlich 5, 10, 20 und 30 mm tief eingetaucht, sodass die Electrodenflächen 25, 50, 100, 150 qmm betrugen. Benutzt wurden Platten aus: Platin, Gold, Silber, Kupfer, Zink, Zinn, Nickel und Aluminium. Ausserdem wurden aus einem gerade vorhandenen Stückchen Palladiumblech zwei Platten von je 7 mm Breite hergestellt.

Die Platten befanden sich in der Flüssigkeit in einer Entfernung von 8 bis 10 mm. Rechnet man das Leitungsvermögen einer concentrirten Kochsalzlösung bezogen auf Quecksilber zu $1/50000$, so ergibt sich als Flüssigkeitswider-

stand für die kleinste Plattengrösse 20 S.E.; die Einschaltung eines solchen Widerstandes ist bei der getroffenen Versuchsanordnung ganz ohne Einfluss auf die Ablenkung des Electrodynamometers.

Die Platten von 5 mm Breite sollen in der Folge kurz als kleine Platten bezeichnet werden. Infolge des Ergebnisses der mit denselben angestellten Versuche schien es von Interesse, bei einigen Metallen noch grössere Electrodenflächen anzuwenden. Es wurden dazu ähnlich eingerichtete Platten aber von 10 mm Breite und 50 bis 60 mm Länge benutzt. Um andererseits auch noch kleinere Electrodenflächen untersuchen zu können, habe ich bei einigen Metallen Drähte angewandt, welche vertical bis zu verschiedenen Tiefen eingetaucht wurden. Als Electrodenfläche wurde der mit der Flüssigkeit in Berührung gebrachte Cylindermantel des Drahtes gerechnet. Der Fehler infolge der Capillarität ist hier verschwindend klein. Bei der Untersuchung der Polarisation der Platten zeigte sich bald, dass dieselbe nicht allein von der chemischen Natur der Metalle, sondern auch von der augenblicklichen Beschaffenheit der Oberfläche abhing. Um in dieser Beziehung bei allen Platten von einem gleichartigen Zustand auszugehen, wurde denselben ein möglichst hoher Grad von Politur ertheilt. Dieselbe wurde stets erneuert, sobald es sich dem Augenschein nach als nothwendig erwies. Trotzdem wichen die zu verschiedenen Zeiten mit einem und demselben Plattenpaar angestellten Versuche oft nicht unwesentlich voneinander ab. Diese Veränderlichkeit findet zum Theil darin ihre Erklärung, dass auch während der Versuche, also bei längerem Uebergang der Wechselströme aus dem Metall in die Flüssigkeit, die Polarisationsfähigkeit desselben sich verändert, und zwar nimmt bei einigen Metallen die Polarisation zu, bei anderen ab. Die Wechselströme wurden stets solange hindurchgeleitet, bis sich ein einigermassen constanter Grenzwerth herausgestellt hatte. Die anfänglichen Beobachtungen wurden dann nicht mitgerechnet. Das Verhalten der einzelnen Metalle in dieser Beziehung wird noch besonders besprochen werden.

Die Mittelwerthe zweier Reihen entsprechen daher einem

Oberflächenzustand, welchen eine gut polierte Platte des betreffenden Metalls nach einer Berührung mit der Flüssigkeit von einigen Minuten angenommen hat.

Bevor ich nun zu den Versuchsergebnissen übergehe, will ich ein vollständiges Beobachtungsprotocoll mittheilen. Bei demselben bedeutet x die Grösse der Electrodenfläche in Quadratmillimetern, n die Schwingungszahl. In den Columnen, welche mit (l) und (r) überschrieben sind, sind die abgelesenen Scalentheile mitgetheilt, welche man beobachtete, wenn der Commutator C nach links oder rechts eingestellt war. Ihre Differenz gibt den doppelten Ausschlag α . Neben denselben stehen die Mittelwerthe aus je zwei nahezu übereinstimmenden Beobachtungen.

Kleine Platinplatte. 21. Februar 1883.

x	n	l	r	α	α Mittel
25	79,4	440	625	185*	167,5
"		450	620	170	
"		453	618	165	
50	89,3	474	599	125*	120,5
"		475	596	121	
"		475	595	120	
100	81,3	492	579	87*	82,5
"		493	577	84	
"		495	576	81	
150	88,3	503	572	69*	63,5
"		505	568	63	
"		505	569	64	
Umschalter U umgelegt					
—	—	539	536	-3	—
Multiplicatoren parallel gestellt					
—	88,3	895	180	715	715
—	—	895	180	715	

Bei der Bildung der Mittelwerthe α wurden, die jedesmal zuerst beobachteten und mit einem * versehenen Ablenkungen fortgelassen. Die Polarisation nähert sich erst nach einiger Zeit einem Grenzwerthe, welcher kleiner ist als der Anfangswert. Als nach Beendigung der Beobachtungsreihe der Umschalter U umgelegt wurde, zeigte sich, dass die ursprüngliche Widerstandsregulirung keine ganz vollständige gewesen war. Vielmehr trat noch eine Ablen-

kung von drei Scalentheilen in einem Sinne ein, welcher dem durch die Polarisation bewirkten Ausschlage entgegengesetzt war. Derselbe muss daher zu den Mittelwerthen von α hinzugefügt werden.¹⁾ Hiernach folgt die folgende kleine Tabelle zur weiteren Berechnung, in welcher unter α_0 die auf $n = 80$ nach Gleichung (6) umgerechneten Werthe von α stehen.

x	n	α	α_0
25	79,4	170,5	171,8
50	83,3	123,5	118,6
100	81,3	85,5	84,1
150	83,3	66,5	63,9

Die letzte Beobachtung nach Parallelstellung der Multiplicatoren gibt: $\beta = 715$ und nach Gleichung (9): $\beta_0 = 661$. Die Werthe von $\alpha_0/\beta_0 = y$ sind in der Tabelle I, Reihe 2 enthalten.

II. Uebersicht der Beobachtungsresultate.

5. In den folgenden Tabellen, in welchen die Resultate für die verschiedenen Metalle enthalten sind, sind nur die Electrodenoberflächen x in Quadratmillimetern, die Quotienten y , mit denen die zu messende Grösse q proportional ist, und die Producte $y \cdot x$, welche als Maass für q_1 dienen, angegeben. Waren mehrere Versuchsreihen zu verschiedenen Zeiten angestellt, so wurde aus den gefundenen Werthen von y das Mittel genommen. Ferner sind die y als Functionen von x durch Curven auf Fig. 6, 7, 8 dargestellt. Die einzelnen Curven sind durch die chemischen Zeichen der Metalle unterschieden. Ist dasselbe ohne Klammer, so wurde die betreffende Curve bei Benutzung kleiner Platten erhalten. Eine runde Klammer bedeutet, dass bei den Versuchen grössere Platten, eine eckige Klammer, dass Drähte angewandt wurden.

I. Platin. Von diesem Metall wurden kleine Platten, grössere Platten und Drähte benutzt. Die Polarisation nahm bei den Platten anfänglich schnell, später langsam während des Durchganges der Wechselströme ab. Bei grossen

1) Eine derartige Correction erwies sich nur in wenigen Fällen als nothwendig.

Electrodenflächen (200 qmm und mehr) fielen die Werthe zu verschiedenen Zeiten so verschieden aus, dass keine constanten Zahlen erhalten werden konnten. Die Resultate mit kleinen Platten sind in den Reihen 1 und 2 enthalten. Die benutzten Platindrähte (Reihe 3) hatten einen Durchmesser von 0,49 mm. Dieselben wurden zuerst nur mit ihren äussersten Spitzen eingetaucht. Die Grösse der Berührungsfläche kann dabei natürlich nicht berechnet werden. Sie mag kurz als „sehr klein“ (s. kl.) bezeichnet werden.

Tabelle I. Platin.

x	y			x · y	Reihe 3		
	Reihe 1	Reihe 2	Mittel		x	y	x · y
25	0,2406	0,2599	0,2502	6,25	8, kl.	0,4208	
50	0,2007	0,1794	0,1904	9,52	7,7	0,3850	2,95
100	0,1521	0,1273	0,1397	18,97	15,4	0,3584	5,50
150	0,1256	0,0966	0,1111	16,67	23,1	0,3142	7,23
					38,5	0,2477	9,50
					77,0	0,1448	11,10

Von den erhaltenen beiden Reihen für y gibt die von den Platten herrührende etwas kleinere Werthe, als die mit Benutzung der Drähte gewonnene Reihe. Die entsprechenden Curven sind in Fig. 6 dargestellt.

II. Palladium. Die beiden Palladiumplatten hatten, wie oben bemerkt, eine Breite von 7 mm. Sie werden bis zu Tiefen von 4, 7, 14, 21 und 31 mm eingetaucht. Die beiden mit denselben angestellten Beobachtungsreihen 4 und 5 zeigen zwar einen gleichen Verlauf, weichen aber in ihren absoluten Werthen etwas ab, obgleich dieselben unmittelbar nacheinander ausgeführt wurden. Die Curve für y befindet sich auf Fig. 7.

Tabelle II. Palladium.

x	y			$y \cdot x$
	Reihe 4	Reihe 5	Mittel	
28	0,2385	0,2127	0,2256	6,32
49	0,2035	0,1843	0,1939	9,50
98	0,1154	0,1030	0,1092	10,70
147	0,0866	0,0810	0,0838	12,30
217	0,0451	0,0370	0,0410	8,90

III. Gold. Benutzt wurden kleine Goldplatten (Reihe 6) und Golddrähte von 0,486 mm Durchmesser (Reihe 7). Die beiden Reihen, sowie die entsprechenden Curven auf Fig. 6 gehen gut ineinander über.

Tabelle III. Gold.

Reihe 6			Reihe 7		
x	y	$y \cdot x$	x	y	$y \cdot x$
25	0,1621	4,05	s. kl.	0,3685	—
50	0,1217	6,08	7,63	0,2816	2,15
100	0,0930	9,30	15,27	0,2144	3,27
150	0,0655	9,82	22,90	0,1823	4,18
			38,17	0,1291	4,93

IV. Silber. Kleine Platten: Reihe 8. Drähte von 0,52 mm Durchmesser: Reihe 9. Die Polarisation der Platten zeichnete sich durch ihre Constanze aus. Bei den Drähten fand während der fortdauernden Wirkung der Wechselströme eine langsame Zunahme statt.

Die beiden Reihen, sowie die Curven (Fig. 6) schliessen sich gut aneinander an.

Tabelle IV. Silber.

Reihe 8			Reihe 9		
x	y	$y \cdot x$	x	y	$y \cdot x$
25	0,0886	2,21	s. kl.	0,3464	—
50	0,0634	3,11	1,6	0,2347	0,38
100	0,0407	4,07	3,3	0,1781	0,58
150	0,0325	4,87	8,2	0,1256	1,03
			16,3	0,0919	1,50
			24,5	0,0767	1,88
			32,6	0,0686	2,24

V. Kupfer. Kleine Platten: Reihe 10; Drähte von 0,496 mm Durchmesser: Reihe 11. Bei den Platten findet nach und nach eine Zunahme der Polarisation statt. Nach dem Versuch zeigen dieselben eine röhliche Färbung durch eine dünne Oxydschicht.

Darstellung der Reihen: Fig. 7.

Tabelle V. Kupfer.

Reihe 10			Reihe 11		
<i>x</i>	<i>y</i>	<i>y</i> · <i>x</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>y</i> · <i>x</i>
25	0,0671	1,73	s. kl.	0,2506	—
50	0,0433	2,16	3,11	0,2027	0,63
100	0,0217	2,17	7,80	0,1392	1,08
			15,6	0,1110	1,73
			23,5	0,0831	1,94

VI. Zink und amalgamirtes Zink. Benutzt wurden nur kleine Platten. Die Polarisation des Zinks (Reihe 12) war sehr unbeständig und nahm mehrfach sehr schnell ab. Die mitgetheilte Reihe wurde bei sehr guter Politur der Platte erhalten. Dagegen zeigte sich das stets frisch amalgamirte Zink recht constant, wofür auch die gute Uebereinstimmung der beiden Reihen 13 und 14 spricht. Die Curve des amalgamirten Zinks befindet sich auf Fig. 7, diejenige des blanken Zinks Fig. 8.

Tabelle VI.

<i>x</i>	Zink		Amalgamirtes Zink			
	<i>y</i>	<i>y</i> · <i>x</i>	<i>y</i>		<i>y</i> · <i>x</i>	
	Reihe 12		Reihe 13	Reihe 14	Mittel	
25	0,0895	2,24	0,1184	0,1266	0,1225	3,06
50	0,0892	4,46	0,0928	0,0923	0,0925	4,62
100	0,0747	7,47	0,0637	0,0669	0,0658	6,53
150	0,0506	7,59	—	0,0467	0,0467	7,00

VII. Nickel. Kleine Platten: Reihe 15 und 16, dargestellt auf Fig. 8.

Tabelle VII. Nickel.

<i>x</i>	<i>y</i>			<i>y</i> · <i>x</i>
	Reihe 15	Reihe 16	Mittel	
25	0,3010	0,3055	0,3032	7,58
50	0,2776	0,2973	0,2874	14,37
100	0,2585	0,2666	0,2625	26,25
150	0,2394	0,2540	0,2467	37,00
200	0,2028	0,2467	0,2247	44,94

VIII. Aluminium. Bei diesem Metall dauerte es am längsten, bis die Ablenkungen einen constanten Werth er-

reichten, und zwar wuchsen dieselben anfänglich sehr erheblich. Die Wechselströme wurden stets solange hindurchgeleitet, bis zwei aufeinander folgende Beobachtungen übereinstimmten. Da die Versuche mit kleinen Platten (R. 17) auffallend grosse Werthe für y und eine sehr langsame Abnahme mit wachsendem x ergaben, so wurden dieselben mit grossen Platten (R. 18) fortgesetzt, welche 10 mm breit und über 50 mm lang waren. Die Curven finden sich auf Fig. 8.

Tabelle VIII. Aluminium.

Reihe 17			Reihe 18		
x	y	$y \cdot x$	x	y	$y \cdot x$
25	0,3625	9,06	100	0,3000	30,00
50	0,3391	16,95	200	0,2327	46,54
100	0,3358	33,58	300	0,1916	57,48
150	0,2301	34,51	400	0,1664	66,56
			500	0,1251	62,55

Die Curven für die beiden Reihen gehen nicht ganz regelmässig ineinander über, was bei der grossen anfänglichen Veränderlichkeit nicht zu verwundern ist. Für eine weiter unten gebildete Tabelle habe ich den Werth (R. 17, $x = 150$) fortgelassen, dagegen das Mittel der Werthe für $x = 100$ in den beiden Reihen genommen.

IX. Zinn. Die Polarisation dieses Metalles, resp. die Ablenkungen des Electrodynamometers nehmen mit der Zeit ab. Bei hochpolirter Oberfläche erhält man ziemlich constante Werthe. Bei längerer Andauer der Versuche zeigen sich Spuren von Oxydation. Die Versuche mit kleinen Platten (R. 19) zeigten ebenfalls eine sehr langsame Abnahme. Deshalb wurden die Reihen 20 und 21 mit grossen Platten hinzufügt. Die Curven ebenfalls: Fig. 8.

Tabelle IX. Zinn.

Reihe 19			x	y			$y \cdot x$
x	y	$y \cdot x$		Reihe 20	Reihe 21	Mittel	
25	0,1788	4,72	100	0,1251	0,1138	0,1194	11,94
50	0,1691	8,40	200	0,0952	0,0839	0,0895	17,90
100	0,1397	13,97	300	0,0819	0,0720	0,0770	23,10
150	0,0965	14,47	400	0,0682	0,0646	0,0664	26,56

Bei allen bisher mitgetheilten Beobachtungen bestand die eingeschaltete Flüssigkeit aus einer concentrirten Kochsalzlösung. Die Polarisation der Electroden wurde also durch abwechselnde Belegung mit Wasserstoff und Chlor bewirkt. Ich habe noch einige Versuche mit anderen Combinationen angestellt, theils um die Empfindlichkeit der Methode für schwache Polarisation zu prüfen, theils um eine Vergleichung mit dem einzigen bisher über diesen Gegenstand vorliegenden Beobachtungsresultat von F. Kohlrausch vorzunehmen. Zu dem Zweck wurden zunächst zwei Combinationen untersucht, bei denen das Metall der Salzlösung mit demjenigen der Electroden übereinstimmt, sogenannte galvanoplastische Combinationen, und zwar Kupferelectroden in concentrirter Kupfervitriollösung und Zink in concentrirter Zinkvitriollösung. Bei beiden Combinationen erhält man mit anderen, empfindlichen Methoden z. B. nach du Bois-Reymond's Methode¹⁾ mit Benutzung der electromagnetischen Wippe messbare Werthe der Polarisation. Auch bei Benutzung der Wechselströme ergaben sich bei beiden Combinationen mit Benutzung kleiner Platten Ausschläge, aus denen die Polarisation berechnet werden konnte. Kupfer war ziemlich constant; Zink dagegen zeigte anfangs grössere, später kleinere Werthe. Bemerkenswerth ist, dass dieselben nur wenig mit der Plattengrösse sich änderten. Auch als Kupferdrähte, nur mit ihren äussersten Spitzen eingetaucht, als Electroden dienten, erhielt ich wenig grössere Werthe.

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle X.

Kupfer in Kupfervitriollösung.

Zink in Zinkvitriollösung.

<i>x</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>y</i>
s. klein	0,065	25	0,059
25	0,057	50	0,046
50	0,052	100	0,047
100	0,042		

1) E. du Bois-Reymond, Berl. Ber. 1859. p. 443—488.

Als dagegen amalgamirte Zinkplatten in Zinkvitriolösung untersucht wurden, zeigte sich bei einer Electrodenfläche von 100 qmm gar kein Ausschlag. Bei 25 qmm wurde ein Ausschlag von drei Scalentheilen beobachtet; aus demselben kann nur auf das Vorhandensein einer Spur von Polarisation geschlossen werden. Der hieraus berechnete Werth von y würde 0,003 betragen. Als die Platten dagegen nur mit ihrem äussersten Rand eintauchten, die Electrodenfläche also bis etwa auf 2–3 qmm verkleinert war, wurden 17 Scalentheile beobachtet, woraus $y = 0,02$ folgte.

Die Combination amalgamirtes Zink in Zinkvitriol bewährte sich demnach auch bei Wechselströmen als nahezu unpolarisirbar. Jedenfalls liegen die beobachteten Werthe viel tiefer, als bei irgend einer anderen Combination, besonders auch als diejenigen des reinen Zinks in derselben Flüssigkeit.

Endlich habe ich noch die Polarisation von Platin (kleine Platten) in verdünnter Schwefelsäure (einen Theil Säure auf fünf Theile Wasser) untersucht.

Tabelle XI. Platin in Schwefelsäure.

x	y	$y \cdot x$
25	0,1941	4,85
50	0,1522	7,61
100	0,1245	12,45
150	0,0977	14,65

Die gefundenen Werthe sind sämmtlich etwas kleiner, als bei Benutzung einer Kochsalzlösung. Dieselben gestatten eine Vergleichung mit Beobachtungen von Kohlrausch. Wie früher auseinander gesetzt, sind die Grössen y mit dem Factor 700 000 zu multipliciren, um die Grösse q , bezogen auf Siemens'sche Einheiten und Secunden, zu erhalten.

Man findet dadurch für die vier Electrodenflächen die Zahlen:

135 870, 106 540, 87150, 68390.

Für 108 qmm gibt F. Kohlrausch¹⁾ nach seiner ersten

1) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 148. p. 151 und 154. 1873.

Methode die Zahl 74800; also für 1 qmm: 8078400, welche mit der Zahl 8715000 hinreichend übereinstimmt. Die andere für die gleiche Combination von Kohlrausch angegebene Zahl 57000 ist wohl nach einer weniger genauen Methode erhalten worden.

III. Discussion der Beobachtungsresultate.

7. Ich gehe nun zu einer weiteren Besprechung der in den Tabellen I bis IX niedergelegten Resultate über. Fassen wir zunächst den Verlauf der Grössen y als Function von x ins Auge.

Bei vier Metallen wurde y für sehr kleine Werthe von x untersucht. Es zeigt sich, dass bei denselben y von einem verhältnissmässig sehr grossen Anfangswert schnell mit wachsendem x abnimmt, am langsamsten bei Platin, schneller bei Gold, am schnellsten und ziemlich gleichmässig bei Silber und Kupfer, welche beiden Metallen deshalb in ihrem weiteren Verlauf erheblich hinter Platin und Gold zurückstehen.

In dem Intervall von $x = 25$, bis $x = 150$ wurden alle Metalle untersucht. Man kann dieselben mit Rücksicht auf die Abnahme von y mit wachsendem x in zwei verschiedene Gruppen theilen. Bei der ersten, bestehend aus Platin, Palladium, Gold, Silber und amalgamirtem Zink ist die Abnahme von y eine ziemlich gleichmässige und verhältnissmässig schnelle. Dieser Gruppe kann das Kupfer mit noch stärkerem Abfall von y zugerechnet werden. Bei der anderen Gruppe bestehend aus Aluminium, Nickel, Zinn und Zink ist ebenfalls die Abnahme eine ziemlich gleichmässige, aber viel langsamer.

Setzt man für $x = 25$, $y = 100$, so erhält man die in der folgenden Tabelle zusammengestellten, relativen Werthe für die verschiedenen Metalle.

Nur das Palladium musste fortgelassen werden, weil keine Beobachtung für $x = 25$ vorlag.

Tabelle XII.

<i>x</i>	50	100	150	200	300	400
Platin . . .	76,1	55,8	44,4	—	—	—
Gold . . .	75,1	57,4	40,4	—	—	—
Amalg. Zinn .	75,5	53,3	38,1	—	—	—
Silber . . .	71,6	45,9	36,7	—	—	—
Kupfer . . .	64,5	32,3	—	—	—	—
Nickel . . .	94,8	86,6	81,4	74,1	—	—
Aluminium .	93,5	87,7	—	64,2	52,9	45,9
Zinn . . .	94,6	72,4	—	50,1	43,1	37,1
Zink . . .	99,7	83,5	56,5	—	—	—

Am langsamsten ist hiernach die Abnahme bei Nickel und Aluminium, am schnellsten bei Kupfer.

Bemerkenswerth ist ferner der Einfluss der Amalgamirung auf das Zink, welches in reinem Zustand der zweiten, im amalgamierten der ersten Gruppe angehört.

Nach Vergleichung des Verlaufs der Function *y* bei den verschiedenen Metallen komme ich zur Besprechung der Producte von *y* mit der Electrodenfläche *x*. Zu diesem Zweck sind diese Producte sämmtlich in der folgenden Tab. XIII zusammengestellt, wobei nur zu bemerken ist, dass die für das Palladium angegebenen Zahlen nicht genau den Werthen von *x* entsprechen, wie eine Vergleichung mit Tab. II lehrt.

Zur besseren Uebersicht sind die Zahlenwerthe dieser Tabelle als Curven in Fig. 9 dargestellt.

Tabelle XIII.

<i>x</i>	25	50	100	150	200	300	400	500
Aluminium . . .	9,06	16,95	31,17	—	46,54	57,48	66,56	62,55
Nickel . . .	7,58	14,37	26,25	37,00	44,94	—	—	—
Platin . . .	6,25	9,52	13,97	16,86	—	—	—	—
Palladium . .	6,32	9,50	10,94	12,30	8,90	—	—	—
Zinn . . .	4,72	8,40	12,95	14,47	17,90	23,10	26,56	—
Gold . . .	4,05	6,08	9,30	9,82	—	—	—	—
Amalg. Zink .	3,06	4,62	6,53	7,00	—	—	—	—
Zink . . .	2,24	4,46	7,47	7,59	—	—	—	—
Silber . . .	2,21	3,11	4,07	4,87	—	—	—	—
Kupfer . . .	1,73	2,16	2,17	—	—	—	—	—

Der Verlauf dieser Zahlenreihen ist bei allen Metallen ein gleichmässiger. Für kleine Werthe von x wachsen dieselben zuerst schnell, dann immer langsamer und nähern sich jedenfalls einem Grenzwerth oder einem Maximalwerth. Ein solcher wurde wenigstens in zwei Fällen (bei dem Aluminium und bei dem Palladium) wirklich beobachtet. Es wäre möglich, dass diese Erscheinung auch noch bei anderen Metallen sich gezeigt hätte, wenn bei denselben noch grössere Electrodenflächen hätten benutzt werden können.

Das früher besprochene Gesetz der Proportionalität zwischen electromotorischer Kraft und Dicke der Gasschicht erforderte die Constanz der angegebenen Producte für jedes einzelne Metall. Wie zu erwarten war, wird dieses Gesetz bei keinem Metall streng erfüllt, um so weniger, je kleiner die Electrodenflächen sind. Andererseits sind bei den meisten Metallen diese Producte für grosse Flächen nur noch so wenig voneinander verschieden, dass es wohl gestattet sein dürfte, dieselben als Constanten anzusehen und ihre Werthe in runder Summe anzugeben. Dabei verdient hervorgehoben zu werden, dass diese angenähere Constanz oder das Maximum keineswegs für alle Metalle bei gleichen Electrodenflächen eintritt.

Am niedrigsten (x zwischen 50 und 100) liegt dieselbe beim Kupfer. Da die Oberfläche desselben aber bei längerer Berührung mit der Flüssigkeit deutliche Zeichen einer eingetretenen Oxydation gab, so sehe ich von der Feststellung eines Zahlenwerthes ab. Gleichmässig nähern sich bei Electrodenflächen von 100 bis 200 die folgenden Metalle den beigesetzten Grenzwerthen:

Silber 5, Gold 10, Palladium 11, Platin 17.

Dagegen wird derselbe vom Aluminium erst bei einer Fläche von 300 bis 400 qmm erreicht und beträgt etwa 60.

Ein ähnlicher Verlauf ist bei Nickel und Zinn zu erwarten. Doch reichen hier die Beobachtungen nicht hin, um den Zahlenwerth anzugeben.

8. Die Producte yx können durch Multiplication mit 700 000 auf die Einheiten: S.-E., Sec. umgerechnet werden. Setzt man:

1 S.-E. = 0,95 Ohm,

so ist nach Gl. (1) und (8):

$$q_1 = 665\,000 \cdot y \cdot x \text{ Ohm/Sec.}$$

Endlich kann man nach Gl. (3) aus q_1 die Capacität der Flächeneinheit berechnen.

Hierbei ist noch ein Umstand in Betracht zu ziehen. Vor kurzem hat R. Colley¹⁾ nachgewiesen, dass jede Electrode mit der sie berührenden Flüssigkeitsschicht als ein besonderer Condensator anzusehen ist. Nehmen wir vorläufig an, dass die beiden mit verschiedenen Gasen beladenen Electroden gleiche Capacitäten haben, so tritt an Stelle der Gleichung (3):

$$c_1 = \frac{2}{q_1},$$

wo jetzt c_1 die Capacität der Flächeneinheit der einen Electrode bedeutet.

Man erhält also:

$$c_1 = \frac{2}{665\,000 \cdot y \cdot x} \text{ Farad}, \quad c_1 = \frac{2}{0,665 \cdot y \cdot x} \text{ Mikrofarad.}$$

Benutzt man die oberen Grenzwerte der Producte, so erhält man die folgende Tabelle für die Capacität von 1 qmm bei der wechselnden Wasserstoff-Chlor-Polarisation:

Silber . . .	0,60 Mikrofarad	Platin . . .	0,18 Mikrofarad
Gold . . .	0,30 "	Aluminium 0,05	"
Palladium .	0,27 "		

Im allgemeinen sind diese Zahlen viel kleiner als die von früheren Beobachtern gefundenen.²⁾ Dieselben beziehen sich allerdings meist auf die Polarisation von Platin in Schwefelsäure, deren Grösse aber der hier untersuchten ziemlich nahe liegt. So hat z. B. R. Colley³⁾ gefunden, dass die Capacität von Platin für 1 qmm 1,50, dagegen bei schwächerer Kraft des polarisirenden Stromes nur 0,88 Mikrofarad beträgt. Offenbar sind diese Zahlen noch weit von dem

1) R. Colley, Wied. Ann. 7. p. 206—242. 1879.

2) Eine Zusammenstellung der Literatur, vgl. G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 744—751. 1883.

3) R. Colley. Wied. Ann. 7. p. 238—239. 1879.

unteren Grenzwerth entfernt. Jedenfalls wird es kaum eine andere Methode geben, bei welcher die störenden Nebeneinflüsse, wie das Eindringen der Gase in die Electroden, Diffusion derselben in der Flüssigkeit, Convectionsströme etc., weniger in Betracht kommen, wie bei der Benutzung der Wechselströme.

Nimmt man, an der Vorstellung eines Condensators festhaltend, an, dass die dielectrische Constante der isolirenden Zwischenschicht Eins ist, so kann man die Dicke derselben aus den oben angegebenen Zahlen berechnen. Hierzu wurde in runder Summe ein Mikrofarad gleich 9,000 000 mm gesetzt. Da ferner: $c_1 = 1/4\pi d$, so ist die Dicke der isolirenden Schicht:

Bei Silber	$147 \cdot 10^{-10}$ mm
„ Gold	$295 \cdot 10^{-10}$ „
„ Palladium	$327 \cdot 10^{-10}$ „
„ Platin	$491 \cdot 10^{-10}$ „
„ Aluminium	$1768 \cdot 10^{-10}$ „

Da die Producte von $x \cdot y$ für kleinere Werthe von x oder für grössere Dichtigkeit des ladenden Stromes abnehmen, so wächst für dieselben die Condensatorcapacität der polarisierten Metallplatten sehr bedeutend. Es scheint mir hierin aber kein Hinderniss zu liegen, an der Vergleichung mit einem Condensator festzuhalten. Man braucht sich nur vorzustellen, dass man mit einem Condensator zu thun hat, dessen Capacität mit der Grösse der Ladung wächst. Solche Condensatoren könnte man sich auch auf andere Weise wirklich herstellen. Es mögen z. B. bei einem gewöhnlichen Condensator die beiden durch eine Luftsicht getrennten Belegungen nicht absolut fest, sondern gegen einander beweglich sein und durch gewisse (etwa elastische) Kräfte ursprünglich in einer bestimmten Entfernung festgehalten werden. Bei sehr schwachen Ladungen bleibt dann die Capacität nahezu constant. Bei stärkeren Ladungen würden aber die Belegungen mehr und mehr einander genähert und die Capacität dem entsprechend gesteigert werden.

Das auffallend verschiedene Verhalten der einzelnen Metalle, besonders die extreme Stellung des Aluminiums und des

Nickels, veranlassten mich, zu untersuchen, ob dasselbe sich auch bei Anwendung constanter Ströme zu erkennen geben würde. Ich habe daher gelegentlich einige Versuche mit denselben Electrodenplatten (1 qcm) in Kochsalzlösung angestellt, bei welchen die Platten durch den Strom eines Daniell'schen Elementes polarisiert wurden, wobei der primäre Kreis einen Widerstand von 2000 S. E. enthielt. Der Entladungsstrom wurde durch ein Galvanometer von gleichem Widerstand geleitet. Dabei wurde in der Weise die für diesen Zweck wohl recht geeignete Multiplicationsmethode benutzt, dass in der einen halben Schwingung der Galvanometernadel polarisiert, in der anderen Halbschwingung der Polarisationsstrom durch das Galvanometer geleitet wurde. Nach einiger Zeit erreichten die Ablenkungen auf beiden Seiten constante Grenzwerte. Ihre Differenz kann als Maass für die Condensatorcapacität¹⁾ des betreffenden Metalles angesehen werden, wobei es sich allerdings nur um eine ganz rohe Annäherung handeln kann, da die oben erwähnten, störenden Einwirkungen hier wesentlich in Betracht kommen. Es ergaben sich die folgenden Ausschläge:

Silber	425	Scalenth.,	Platin	182	Scalenth.,
Gold	295	"	Aluminium	10	"

Die Reihenfolge ist dieselbe, wie bei den früheren Beobachtungen. Auch hier zeigt sich das Aluminium in exceptioneller Stellung gegenüber den übrigen Metallen. Ohne hier näher auf die Frage einzugehen, wie dasselbe zu erklären ist, möchte ich doch noch darauf hinweisen, dass vor kurzem F. Streintz²⁾ gefunden hat, dass von allen Metallen das Aluminium am schnellsten nach Oeffnung eines Stromes seine Polarisation verliert, ja sogar unmittelbar nachher Spuren einer entgegengesetzten Polarisirung zeigt. Es scheint daher, dass es sich hier um eine eigenthümliche Anziehung der Metalle gegen Gase handelt, welche beim Aluminium Null oder sehr klein, bei den übrigen Metallen mehr oder weniger gross ist. Die Erörterung weiterer Folgerungen

1) Vgl. d. Theorie von H. Herwig, Wied. Ann. 2. p. 566—604. 1877.

2) F. Streintz, Wied. Ann. 17. p. 841—858. 1882.

will ich bis zur Vollendung neuer Untersuchungen, besonders über die Polarisation durch andere Zersetzungspredkte verschieben. Als Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich die folgenden Sätze anführen:

1. Electrische Schwingungen sind sehr geeignet, die galvanische Polarisation in ihren Anfangsstadien zu untersuchen.
2. Ihre Anwendung gestattet die Berechnung der Capa-
cität der polarisirten Electroden.
3. Die Capacität der Flächeneinheit hat bei kleiner Dichtigkeit des ladenden Stromes ein Minimum oder einen unteren Grenzwerth.
4. Dieser Grenzwerth wird bei den einzelnen Metallen bei verschiedener Stromdichtigkeit erreicht und hat ver-
schieden grosse Werthe.
5. Bei grösserer Stromdichtigkeit wächst die Capacität zuerst langsam, dann schneller und scheint schliesslich einen oberen Grenzwerth zu erreichen.
6. Die Capacität verändert sich bei den meisten Metallen während des Durchganges der Wechselströme und wird erst nach einiger Zeit constant. Bei Platin, Zink, Zinn nimmt dieselbe anfänglich zu, bei Aluminium und Kupfer ab.

Halle a. S., April 1883.

IV. *Ueber die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur; von A. Winkelmann.*

(Hierzu Taf. IX Fig. 10—12.)

Vor längerer Zeit habe ich die Wärmeleitung einer Reihe von Gasen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.¹⁾ Ich ging dabei von der mit der Theorie übereinstimmenden Annahme aus, dass die Temperaturcoëff.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 497. 1876; 159. p. 177. 1876.
Wied. Ann. 1. p. 63. 1877.

cienten der Wärmeleitung für Luft und Wasserstoff identisch seien, und erhielt als Mittel aus den Versuchen dreier Apparate für den Temperaturcoefficienten dieser beiden Gase den Werth: 0,00277.

Hr. Grätz hat später die Abhängigkeit der Wärmeleitung der Gase von der Temperatur von Neuem ermittelt und Werthe gefunden, die bedeutend kleiner sind, als die von mir erhaltenen.¹⁾ Er findet:

für Luft 0,00185; ~ und für Wasserstoff: 0,0016.

Diese Werthe waren mit Hülfe zweier Apparate erhalten, die nahe übereinstimmende Werthe geliefert hatten. In einer Besprechung dieser Werthe zeigte ich²⁾, dass eine mangelhafte Berechnung der Versuchsresultate von Seiten des Hrn. Grätz vorliege, und dass die richtige Berechnung der Temperaturcoefficienten der Luft die Werthe:

0,00159	für den Apparat	I
0,00017	" "	II

liefere. Da diese Werthe so enorme Unterschiede zeigen, stellte ich als Resultat der Besprechung der Versuche des Hrn. Grätz das folgende hin:

„Die Temperaturcoefficienten, welche die beiden Apparate für die Wärmeleitung der Luft liefern, gehen soweit auseinander, dass weder dem Mittelwerthe noch einem einzelnen Werthe eine entscheidende Bedeutung beizulegen ist.“

Hr. Grätz erkennt dieses Resultat in seiner Erwiderung nicht an³⁾, obwohl er zugibt, dass der Apparat II zu kleine Werthe ergeben hat. Dagegen muss ich dasselbe auch jetzt noch als durchaus zutreffend bezeichnen.

Ich würde die Gründe hierfür schon früher dargelegt haben, wenn ich nicht den Wunsch gehabt hätte, gleichzeitig durch neue Versuche zur Aufklärung der Frage einen Beitrag zu liefern. Wie ich schon am Schlusse meiner Besprechung der Grätz'schen Versuche angab, waren mir durch weitere Versuche, die, nebenbei bemerkt, in das Jahr 1879

1) Grätz, Wied. Ann. 14. p. 232. 1881.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 14. p. 534. 1881.

3) Grätz, Wied. Ann. 14. p. 541. 1881.

zurückreichen, Zweifel an der Richtigkeit des früher gefundenen Temperaturcoefficienten (0,00277) der Wärmeleitung der Luft aufgestiegen; indessen waren damals noch keine entscheidenden Resultate von mir erhalten, und daher zog ich es vor, die Mittheilung derselben so lange zu verschieben, bis ein Abschluss der Arbeit erzielt war.

In der folgenden Arbeit gebe ich:

in § 1 einige Bemerkungen zu der Entgegnung des Hrn. Grätz;

§ 2 stellt die Methoden der Untersuchung dar;

in § 3 werden die benutzten Apparate beschrieben;

§ 4 enthält die Beobachtungen an Luft;

§ 5 diejenigen an Wasserstoff;

in § 6 gebe ich eine Discussion der Resultate und spreche insbesondere den Einfluss der Leitung des Glases. Es wird die Differenz verschiedener Resultate auf diese Leitung zurückgeführt und gezeigt, dass der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung der Luft gleich 0,00208 ist, also nahe mit dem Werthe der Clausius'schen Theorie übereinstimmt;

§ 7 enthält die Resultate für Kohlensäure; der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung derselben ist 0,0038;

in § 8 wird der Einfluss der Absorption der Kohlensäure auf diese Bestimmung besprochen und gezeigt, dass, wenn die Absorption der Kohlensäure in höherer Temperatur stärker, als in niedriger auftritt, der wahre Werth grösser als der beobachtete (0,0038) ist.

§ 9 enthält einige Bemerkungen über die absoluten Werthe der Wärmeleitung der Gase. Es wird bemerkt, dass das Grätz'sche Resultat, nach welchem die Wärmeleitung bei gewissen Gasen in der Uebertragung von nur progressiver Energie bestehe, auf einem Missverständniss der Theorie beruht und deshalb unrichtig ist.

§ 1.

Zunächst erlaube ich mir einige Bemerkungen betreffs der Erwiderung des Hrn. Grätz. Ich hatte gezeigt, dass die Berechnung der Versuche nach der Methode des Hrn.

Grätz eine unsichere ist. Zu dem Zwecke berechnete ich erstens einen Versuch ebenfalls nach der Grätz'schen Methode und bewies, dass nach dieser Berechnung für den Temperaturcoefficienten der Luft sich ein viel grösserer Werth ergibt, als der von Hrn. Grätz gefundene (0,00265 anstatt 0,00174). Zweitens zeigte ich an einem anderen Beispiele, dass die Berechnung des Hrn. Grätz einen Fehler von 7 Proc. in der Abkühlungsgeschwindigkeit einschliesse. Drittens berechnete ich die Versuche für die Strahlung und die Wärmeleitung der Luft von Neuem und erhielt die schon in der Einleitung angegebenen Werthe, welche für beide Apparate eine sehr starke Differenz zeigen.

Hr. Grätz bemerkt nun betreffs des ersten Beispiels, dass dasselbe ohne Belang sei, weil 2β jedenfalls grösser als γ sein müsse, was bei der von mir ausgeführten Berechnung nicht der Fall sei. Obwohl es richtig ist, dass 2β grösser als γ sein muss, so zeigt das Beispiel doch mit voller Deutlichkeit, wie unsicher die Berechnung nach der Methode des Hrn. Grätz ist. Denn der Versuch selbst wird nach der von mir ausgeführten Berechnung ebenso gut als nach der Grätz'schen dargestellt. Wenn aber die β , welche nur eine Correctionsgrösse bilden, noch eine weitere Bedingung, als jene, den einzelnen Versuchen zu entsprechen, erfüllen sollen, so wäre vor Allem zu beachten, dass die Werthe β , welche für denselben Apparat bei demselben Gase und bei derselben Temperatur eingeführt werden, nahezu gleich sein müssen, und dass sie nicht, wie es bei der Berechnung des Hrn. Grätz vorkommt, bis zu 100 Proc. voneinander abweichen.

Bezüglich des oben angegebenen Fehlers von 7 Proc. in der Abkühlungsgeschwindigkeit sagt Hr. Grätz: „Da zur Berechnung von α doch immer mehrere Beobachtungsreihen dienen, so machen solche Differenzen im Gesammtresultate nicht viel aus.“ Dies ist für den speciellen Fall unrichtig, weil α nur aus drei Beobachtungsreihen abgeleitet wird. Wird nun eine von den drei Reihen um 7 Proc. falsch berechnet, so macht sich dieser Fehler im Mittelwerthe mit 2,3 Proc. geltend. Welchen Einfluss aber ein solcher Fehler

auf das Endresultat ausübt, geht am besten aus einer Bemerkung des Hrn. Grätz hervor, in welcher er erklärt, dass die grosse Differenz der Werthe 0,00159 und 0,00017, welche seine beiden Apparate für die Temperaturcoëfficienten der Luft geliefert hatten, durch einen Fehler von 3—4 Proc. in einer der vier zur Berechnung dienenden Zahlen verschwindet.

Trotzdem nun aber Hr. Grätz die Mangelhaftigkeit seiner Rechnung nicht anerkennt, lässt er doch die Resultate, welche der Apparat II geliefert, im Stich, indem er sagt: „es scheinen jedoch in der That die Beobachtungen am Apparat II abweichende Resultate zu liefern.“ Da die Berechnung des Hrn. Grätz für beide Apparate nahe übereinstimmende Werthe der Temperaturcoëfficienten ergibt, nämlich für:

	App. I.	App. II.
Luft	0,0017	0,0020
Wasserstoff	0,0014	0,0018
Kohlensäure	0,0020	0,0024

und da Hr. Grätz keine neue Berechnung beibringt, so ist wohl der Schluss gestattet, dass die von mir ausgeführte Berechnung der Grätz'schen Versuche Hrn. Grätz zu der Annahme eines abweichenden Resultates des Apparates II geführt hat. Diese Auffassung wird dadurch unterstützt, dass Hr. Grätz die weitere Annahme macht, der Apparat II liefere zu kleine Werthe für die Temperaturcoëfficienten. Wie nämlich aus einer Vergleichung der oben angegebenen Grätz'schen Werthe hervorgeht, sind die Werthe beim Apparat II durchweg grösser, als beim Apparat I. Dagegen hatte die von mir ausgeführte Berechnung der Grätz'schen Versuche gezeigt, dass der Apparat II einen ausserordentlich viel kleineren Werth als der Apparat I ergibt. Wenn daher Hr. Grätz gerade entgegengesetzt seiner eigenen Berechnung die Werthe des Apparates II für zu klein ansieht, so dürfte darin die Anerkennung meiner Behauptung liegen, dass die Berechnung des Hrn. Grätz eine mangelhafte gewesen ist.

Hr. Grätz gibt nun auch die Ursache an, weshalb nach

seiner Meinung der Apparat II zu kleine Werthe liefert: „dies kann nur daher röhren, dass bei diesem Apparate die Beobachtungen gleich nach dem Auspumpen angestellt wurden, wobei die Luft möglicher Weise noch in Bewegung war. Dadurch werden die isothermen Flächen verzerrt, und die Wärmeleitung erscheint zu gross, der Temperaturcoefficient zu klein.“ Die Versuche des Hrn. Grätz sind bei so niedrigen Drucken (z. B. für Luft bei 35 mm, resp. 5 mm) angestellt, dass die Strömungen, welche infolge der Dichtigkeitsunterschiede des Gases eintreten, von keinem bemerkbaren Einflusse auf die Abkühlungsgeschwindigkeit sind. Daher erschien mir der angegebene Grund des Hrn. Grätz unwahrscheinlich. Ein Versuch, welcher mit einem dem Grätz'schen nachgebildeten Apparate angestellt wurde, liess in der That keinen Unterschied wahrnehmen, je nachdem man direct nach dem Auspumpen die Beobachtung machte oder erst längere Zeit wartete. Es bleibt daher der Unterschied der Werthe 0,00159 und 0,00017, welche die Grätz'schen Apparate für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der Luft liefert haben, unerklärt. Wenn aber zwei Werthe vorliegen, die so weit auseinander gehen, wie die Grätz'schen, so scheint mir die Folgerung, dass der grössere¹⁾ der beiden Werthe nahezu die obere Grenze darstelle, nicht gerechtfertigt, vielmehr glaube ich, dass weitere Versuche zur Entscheidung der für die Theorie der Gase so wichtigen Frage unerlässlich sind.²⁾

§ 2. Methode der Untersuchung.

Da ausser der Wärmeleitung auch die Strahlung in die Abkühlungsgeschwindigkeit eingeht, so sind Differenzbeobachtungen nothwendig, um die erstere Grösse zu bestimmen.

1) An diesem Werthe würde noch eine Correctur anzubringen sein, weil in der höheren Temperatur (bei 100°) das Thermometer weniger Quecksilber enthält als in der niedrigen (bei 0°). Mit dieser Correctur würde der Werth 0,00150.

2) Auch die Versuche von Hrn. Christiansen (Wied. Ann. 14, p. 29. 1881), welcher nach einer neuen Methode für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der Luft 0,00150 fand, sind, wie der Verfasser selbst bemerkt, noch nicht entscheidend.

Der von mir früher eingeschlagene Weg war der folgende¹⁾: Es wurde die Abkühlung eines von einer Glashülle umgebenen Thermometers bestimmt, wenn die Hülle mit Luft, resp. mit Wasserstoff gefüllt war. Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit, welche sich für die Temperatur τ ergibt, bei der Füllung mit Luft, resp. Wasserstoff:

$$V_{l,\tau} \text{ resp. } V_{w,\tau},$$

so ist: $V_{l,\tau} = l_\tau + s_\tau, \quad V_{w,\tau} = w_\tau + s_\tau.$

Hierbei bedeutet l_τ , resp. w_τ den Anteil von V , welcher von der Leitung des Gases herröhrt, und s_τ den Anteil von V , welcher der Strahlung und der eventuell vorhandenen Leitung des Glases, die durch den Thermometerstiel bedingt wird, zukommt.

Bei einer höheren Temperatur T hat man dem entsprechend:

$$V_{l,T} = l_T + s_T, \quad V_{w,T} = w_T + s_T.$$

Setzt man der Theorie gemäss voraus, dass die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff sich in gleicher Weise mit der Temperatur ändert, sodass:

$$\frac{l_T}{l_\tau} = \frac{w_T}{w_\tau} = A,$$

so erhält man:

$$(I) \quad A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,\tau} - V_{l,\tau}},$$

und daraus unmittelbar den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung.

In der obigen Ableitung ist angenommen, dass s_τ und s_T , also die Strahlung und die eventuell vorhandene Glasleitung von der Natur des Gases unabhängig ist.

Hr. Grätz beobachtet die Grössen $V_{l,\tau}$ und $V_{l,T}$ und bestimmt dann die Strahlung direct, indem so weit ausgepumpt wird, dass die Leitung des Gases nur mehr einen verschwindenden Bruchtheil zur Abkühlungsgeschwindigkeit beiträgt. Bezeichnet man die letztere für diesen Fall mit s'_τ und s'_T , so hat man:

$$V_{l,\tau} - s'_\tau = l_\tau + s_\tau - s'_\tau, \quad V_{l,T} - s'_T = l_T + s_T - s'_T.$$

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 499. 1876.

Setzt man voraus, dass $s_* = s'_*$ und $s_T = s'_T$ ist, dass also die Strahlung und die etwa vorhandene Glasleitung unabhängig davon ist, ob Gas in der Hülle ist oder nicht, so erhält man:

$$(II) \quad A = \frac{l_T}{l_*} = \frac{V_{l,T} - s'_T}{V_{l,*} - s'_*}.$$

Die Methode des Hrn. Grätz hat insofern mit einer Schwierigkeit zu kämpfen, als ein sog. Vacuum nicht dauernd erhalten werden kann, sondern der jeweilige Zustand nur als ein labiler sich darstellt.

Ich habe nach einer dritten Methode gesucht, welche gleichzeitig von der Voraussetzung frei ist, die der ersten von mir benutzten Methode zu Grunde liegt, dass nämlich Luft und Wasserstoff in gleichem Maasse ihre Wärmeleitung mit der Temperatur ändern.

Kühlt man denselben thermometrischen Körper nach einander in zwei verschiedenen Hüllen ab, so liefern diese Beobachtungen ebenfalls die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur. Angenommen die Thermometerkugel habe den Radius r , die Hülle den Radius R_1 , so ist, wenn:

x_* die Leitfähigkeit des Gases für eine zu bestimmende Mitteltemperatur τ ,

v_1 die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in der Hülle,

C_* den Wasserwerth des Thermometers bei der Temperatur τ ,

σ die Strahlungsconstante vermehrt um eine Grösse, welche von der eventuell vorhandenen Glasleitung herrührt, bezeichnet,

$$C_* \cdot v_1 = x_* \cdot f(r, R_1) + \sigma \cdot q(r).$$

Wird dasselbe Thermometer in einer Hülle mit dem Radius R_2 abgekühlt, so erhält man für das gleiche Temperaturintervall:

$$C_* \cdot v_2 = x_* \cdot f(r, R_2) + \sigma \cdot q(r),$$

daher: $C_*(v_1 - v_2) = x_* \{f(r, R_1) - f(r, R_2)\}.$

Findet man für eine höhere Temperatur T die entsprechenden Werthe V_1 und V_2 , und ist bei dieser Temperatur die Leitfähigkeit des Gases x_T , so hat man:

$$(III) \quad A = \frac{z_T}{z_z} = \frac{C_T(V_1 - V_2)}{C_z(v_1 - v_2)}.$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Dimensionen der Apparate auch bei dieser Methode nicht in die Berechnung der Temperaturcoefficienten eingehen. Es ist dabei aber vorausgesetzt, dass σ unabhängig von der Grösse der Hülle ist, eine Voraussetzung, auf welche ich später zurückkommen werde.

Die Beobachtungen sind um so zuverlässiger, je grösser

$$\frac{V_1 - V_2}{V_2}, \text{ resp. } \frac{v_1 - v_2}{v_2}$$

ist. Dies wird um so mehr der Fall sein, je grösser der Unterschied in der Grösse der beiden Hüllen ist, in welchen die Abkühlung stattfindet, und je kleiner der Anteil der Strahlung ist, welcher sich bei der Abkühlung geltend macht. Den letzteren Anteil kann man dadurch bedeutend abschwächen, dass man die sich abkühlenden Thermometer versilbert. Ich habe daher Versuche mit versilberten und nicht versilberten Apparaten angestellt.

§ 3. Apparate.

Zu den folgenden Untersuchungen sind vier verschiedene Formen von Apparaten angewandt. Die Form *a* (Fig. 10) war jener nachgebildet, welche von Kundt und Warburg benutzt wurde. Das Thermometer *AB* hatte bei *C* eine Schliffstelle, welche oben in dem Stiel der kugelförmigen Hülle *DDC* passte. Durch das seitliche Rohr *EF* geschah die Füllung der Hülle mit Luft oder einem anderen Gase an einer Quecksilberluftpumpe, die nach Neesen und Bessel-Hagen construirt war.

Die Form *b* (Fig. 10) unterscheidet sich von der eben angegebenen nur dadurch, dass die Hülle lang gestreckt, also cylindrisch verlief und sich erst später verengte.

Die für diese Formen benutzten Thermometer hatten entweder einen massiven Stiel (Fig. 11) oder einen hohlen Stiel, wie ihn Fig. 12 zeigt, welcher aus einer capillaren dünnwandigen Röhre zur Aufnahme des Quecksilberfadens

besteht, und aus einer weiteren ebenfalls dünnwandigen Röhre, welche die erstere umschliesst.

Die Form *c* (Fig. 10) stimmt mit den früher von mir benutzten Apparaten¹⁾ überein. Die Hülle *DD* ist bei *C* mit dem Stiel des Thermometers verschmolzen. Um den Apparat tief genug einsenken zu können, ist das Gaszuleitungsrohr zuerst in die Höhe geführt und dann rechtwinklich umgebogen.

Die Form *d* (Fig. 10) unterscheidet sich von der Form *c* dadurch, dass Thermometergefäß und Hülle cylindrisch sind, und dass noch ein kleines Schutzrohr *GGHH* von der Hülle in die Höhe führt.

§ 4. Versuche mit Luft.

Es wurden zunächst zwei Apparate von der Form *a* mit dem Stiel (Fig. 12) von folgenden Dimensionen, die nur angenähert ausgemessen sind, verwendet.

	App. I, R_1 Form <i>a</i>	App. II, R_1 Form <i>a</i>
Gewicht des Quecksilbers	3,8 g	3,9 g
Radius r der Thermometerkugel	0,46 cm	0,45 cm ²⁾
" R_1 der Hülle	2,98 "	3,00 "
Länge des Stieles <i>AC</i>	18,00 "	18,00 "
Radius des hohlen Stieles des Thermometers ³⁾	0,32 "	0,28 "
" des Stieles der Hülle	0,67 "	0,73 "
Radius R_2 der Hülle ⁴⁾	App. I, R_2 0,70 cm	App. II, R_2 0,90 cm

Die übrigen Größen wie oben.

1) Winkelmann, Wied. Ann. 157. p. 500. 1876.

2) Das Thermometergefäß war etwas länger als breit.

3) Um den Querschnitt der massiven Glasmasse des Stieles zu erhalten, wurden an einem zerbrochenen Apparat folgende Messungen gemacht. Radius des den Quecksilberfaden führenden Stieles = 0,09 cm, Wanddicke des hohlen Stieles (vom Radius 0,4 cm) = 0,03 cm. Daraus folgt der gedachte Querschnitt = 0,100 qcm.

4) Bei diesen kleinen Hüllen kann man wegen des Stielansatzes kaum noch von einer Kugel sprechen.

Abkühlung in schmelzendem Eise.

App. I, R_1 . Luft 10 mm Druck.

Temp.	Zeit in Secunden		
18,6	0	0	0
16,6	31	31	31
14,6	66	65,5	65,5
12,6	106	106	105,5
10,6	153	152,5	152,5
8,6	209,5	208,5	208,5
Summe:	565,5	563,5	563,0
Mittel:	564,0		

App. II, R_1 . Luft 10 mm Druck.

Temp.	Zeit in Secunden		
18,45	0	0	0
16,45	31	31	31
14,45	66,2	66,2	66,5
12,45	107	107	107
10,45	155	155	155
8,45	213	213	213
Summe:	572,2	572,2	572,5
Mittel:	572,3		

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 98,9°.

118,15	0	0
116,15	19	19
114,15	40	40
112,15	65	64
110,15	93,5	92,2
108,15	127	126,5
Summe:	344,5	341,7
Mittel:	343,1	

Temp. 98,9°.

118,1	0	0	0	0
116,1	18,5	19	18	18,5
114,1	39	39,5	39	39
112,1	63,5	63	63	63
110,1	91	91	91	91
108,1	125	124,5	125	125
Summe:	337	337	336	336,5
Mittel:	336,6			

Bezeichnet ϑ die constante Temperatur der Hülle, τ_0 die Temp. des Thermometers zur Zeit 0, τ_1 " " " " " " " t_1 ,so ist die Abkühlungsgeschwindigkeit v :

$$v = \log \left\{ \frac{\tau_0 - \vartheta}{\tau_1 - \vartheta} \right\} \frac{1}{\log e} \cdot \frac{1}{t_1}.$$

Berechnet man die einzelnen Werthe von v , welche den Zeiten t_1, t_2, \dots entsprechen und bildet aus den so berechneten Werthen das Mittel, so erhalten die Beobachtungsfehler einen grösseren Einfluss, als wenn man ein Verfahren anwendet, welches ich früher¹⁾ dargelegt habe.

Unter Beibehaltung der obigen Bezeichnungen stelle

 τ_2 die Temperatur des Thermometers zur Zeit t_2 , \vdots τ_n " " " " " " " t_n dar,

dann wird nach dem angegebenen Verfahren der Mittelwerth der Abkühlungsgeschwindigkeit aus sämmtlichen Beobachtungen:

1) Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 481. 1881.

$$v = \frac{n \cdot \log (t_0 - \theta) - \{\log (t_1 - \theta) + \log (t_2 - \theta) + \dots + \log (t_n - \theta)\}}{t_1 + t_2 + \dots + t_n} \cdot \frac{1}{\log e}.$$

Die Temperatur, auf welche sich dieser Werth v bezieht, ist:

$$T = \frac{t_0 + 2\theta}{4} + \frac{t_1 \cdot t_1 + t_2 \cdot t_2 + \dots + t_n \cdot t_n}{4(t_1 + t_2 + \dots + t_n)}.$$

Nach diesen Gleichungen erhält man:

Luft.

	App. I, R_1	App. II, R_1	App. I, R_2	App. II, R_2
$v \cdot \log e$	0,001 602	0,002 514	0,001 595	0,002 571
Temp.	7,4	106,4	7,3	106,5

Mit den kleineren Hüllen lieferten die Apparate folgende Werthe.

Abkühlung in schmelzendem Eise.

App. I, R_2 . Luft. Druck 50 mm.				
18,6	16,6	14,6	12,6	10,6 8,6
0	16	34	55,5	80 110 Summe: ¹⁾ 295,5; 205
Mittel: 295,2.				

Abkühlung in siedendem Wasser. Temp. 98,55°.

App. I, R_2 . Luft. Druck 50 mm.				
118,15	116,15	114,15	112,15	110,15 108,15
0	11	23	37	53 72,5 Sa. 106,5; 196
Mittel: 196,2.				

$v \cdot \log e$	0,008 058;	0,004 298;
Temp.	7,4	106,5

App. II, R_2 . Luft. Druck 50 mm.				
18,45	16,45	14,45	12,45	10,45 8,45
0	20,7	43,5	70,5	102,5 140,5 Summe: 377,7; 375,5; 375
Mittel: 375,8.				

Temp. 98,6°.	118,1	116,1	114,1	112,1	110,1	108,1
0	18,5	28,5	46	65	89	Sa. 242,0; 241,5
Mittel: 241,7.						

$v \cdot \log e$	0,002 429;	0,008 509
Temp.	7,3	106,5.

Durch Combination der Werthe nach Gleichung (II) § 2, findet man:

$$\text{App. I: } A = 1,222 \quad \text{App. II: } A = 1,126.$$

Hieraus ergibt sich der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung der Luft: ²⁾

$$0,00227 \quad 0,00128.$$

1) Bei diesem und bei den folgenden Versuchen ist nur eine Reihe vollständig mitgetheilt und dieser sind die weiteren Summenwerthe zugefügt.

2) Von einer Correction, welche aus einer Aenderung der Wasserwerthe des Thermometers resultirt, ist in der obigen Berechnung zunächst abgesehen.

Die beiden Werthe zeigen eine sehr grosse Differenz; der zweite Werth verdient weniger Vertrauen, weil ein Beobachtungsfehler sich bei ihm viel stärker geltend macht, als bei dem ersten. Eine Vergrösserung des Werthes 0,003509 um 2 Proc. würde schon 0,0021 anstatt 0,0013 für den Temperaturcoefficienten liefern.

Die Werthe von v zeigen eine sehr starke Zunahme mit der Temperatur; so wächst z. B. beim App. I R_1 der Werth um 57 Proc., beim App. II R_1 um 68 Proc. in dem betrachteten Intervall. Hieraus folgt, dass die Strahlung einen ganz bedeutenden Anteil an der Zunahme der Werthe v hat. Man kann diesen Anteil, wie schon § 2 erwähnt, bedeutend abschwächen, wenn man die Kugeln der Thermometer versilbert. Ich habe dies für die eben genannten Apparate und noch für einen dritten Apparat ausgeführt und theile die Versuche im Folgenden mit.

	App. III, R_1 Form a	App. III, R_2 Form a
Gewicht des Quecksilbers	2,6 g	—
Radius r der Thermometerkugel	0,43 cm	—
„ R der Hülle	2,98 „	0,73 cm
Länge AC des Stieles	19,00 „	—
Radius des einfachen ¹⁾ Stieles des Thermometers	0,21 „	—
Radius des Stieles der Hülle	0,73 „	—

Thermometer versilbert.

App. I, R_1 . Luft. 20 mm Druck.

18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6
0	47	101	161	232	317,5
Mittel: 860,0.					

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 99,60°.					
118,15	116,15	114,15	112,15	110,15	108,15
Mittel: 697,8.					

$$v \cdot \log e = 0,001050; \quad 0,001299$$

$$\text{Temp.} \quad 7,4 \quad 107,0$$

App. I, R_2 . Luft. 50 mm Druck.

0	19,5	42	67	96	131,5
Mittel: 355,1.					

1) Der Stiel entspricht der Fig. 11.

Temp. 99.40°.

0 16 34 54,5 79 108,2 Sa. 291,7; 292; 288,9
Mittel: 290,9.

Mittel: 290,9.

Aus diesen Werthen folgt:

$v \cdot \log e$ 0,002 543; 0,003 071
 Temp. 7,3 106,9.

Wie man sieht, wachsen die Werthe v mit steigender Temperatur bedeutend weniger, als wenn das Thermometer nicht versilbert ist. Beim App. I R_1 beträgt die Zunahme 24 Proc., beim App. I R_2 nur 20 Proc., während die nicht versilberten Apparate Zunahmen von 57, resp. 43 Proc. zeigten.

Thermometer versilbert.

App. II, R_1 . Luft. 15 mm Druck.

18,45 16,45 14,45 12,45 10,45 8,45
 0 44 93 149 213 291,5 Sa. 790,5; 793.
 Mittel: 791,8.

App. II, R_2 . Luft. 50 mm Druck.

0 25 52 84 121 167 Sa. 449; 448; 450; 448,5
Mittel: 448,9.

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 99,1°.	118,1	116,1	114,1	112,1	110,1	108,1
0	83	60	110,5	158	215	Sa. 586,5; 588
Mittel: 587,2.						

Temp. 99,4°. 0 20 42 67 96 131 Sa. 356; 354,2; 356,2
Mittel: 355,5.

$v \cdot \log e$	0,001 152;	0,001 495	0,002 032;	0,002 522
Temp.	7,3	106,7	7,3	106,8.

Thermometer versilbert.

App. III, R_1 . Luft. 15 mm Druck.

18,05 16,05 14,05 12,05 10,05 8,05
 0 46 98 158 228 313 Sa. 843; 844,5
 Mittel: 843,7.

App. III, R_3 . Luft. 50 mm Druck.

0 28 49 79 114 156 Sa. 421; 418; 418; 417,5
Mittel: 418,6.

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 99,1°. 117,5 115,5 118,5 111,5 109,5 107,5
0 86 77 128 178 244 Sa. 658; 661

Mittel: 659,5.
Temp. 99,4°. 0 19 40,5 65,5 94,5 130 Sa. 349,5; 348,5
Mittel: 349

$v \cdot \log e$	0,001 114;	0,001 388	0,002 246;	0,002 684
Temp.	7,1	106,4	7,1	106,5.

Combinirt man die Werthe der einzelnen Apparate nach der Gleichung (III) § 2, so erhält man:

	App. I,	App. II,	App. III.
$A =$	1,186	1,167	1,145

Die Temperaturcoëfficienten werden:

0,00189	0,00170	0,00148.
---------	---------	----------

§ 5. Versuche mit Wasserstoff.

Wollte man den Temperaturcoëfficienten des Wasserstoffs in gleicher Weise bestimmen, wie denjenigen der Luft, so würde dies daran scheitern, dass die Abkühlung des Thermometers in dem Apparat mit der kleineren Hülle so schnell vor sich geht, dass eine sichere Beobachtung nicht mehr möglich ist. Ich habe deshalb die Beobachtung der Abkühlung in den mit Wasserstoff gefüllten Apparaten auf die grössere Hülle beschränkt und die gewonnenen Resultate nach der Gleichung (I) § 2, mit jenen combinirt, welche die gleichen Apparate bei der Füllung mit Luft geliefert hatten.

Ich theile zunächst die Betrachtungen mit, welche erhalten wurden, wenn die Kugeln nicht versilbert waren.

App. I, R_1 . Wasserstoff. 90 mm Druck.

18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6
0	8	17,5	28	40,5	55,5
Sa. 149,5; 149; 149; 149					

Mittel: 149,1.

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 98,8°.

118,15	116,15	114,15	112,15	110,15	108,15	106,15
0	6	13	21	30	41	55
Sa. 166; 167						

Mittel: 166,5.

$v \cdot \log e$ 0,006 056;

Temp. 7,4 106,2

App. II, R_1 . Wasserstoff. 90 mm Druck.

18,45	16,45	14,45	12,45	10,45	8,45
0	8,5	17,7	28	41	56
Sa. 151,2; 151,2; 150,4					

Mittel: 150,9.

Temp. 98,7°.

118,1	116,1	114,1	112,1	110,1	108,1	106,6
0	5,5	13	20,7	30	40,5	54
Sa. 168,7; 163,4						

Mittel: 163,5.

$v \cdot \log e$ 0,006 049;

Temp. 7,3 106,1

Mit diesen Werthen sind die entsprechenden der Luft für

App. I, R_1		App. II, R_1	
0,001 602;	0,002 514	0,001 595;	0,002 571
7,4	106,5	7,3	106,5

zu combiniren, nachdem die Wasserstoffwerthe für die gleiche Temperatur berechnet sind. Man erhält:

$$A = 1,159 \quad 1,171$$

und daraus den Temperaturcoefficienten:

$$0,00162 \quad 0,00174.$$

Nachdem die Kugeln der Thermometer versilbert waren, ergaben sich folgende Resultate:

Thermometer versilbert. Wasserstoff. 80 mm Druck.

App. I, R_1		App. II, R_1	
18,6	16,6	14,6	12,6
0	9	19,7	32
Summe: 169,4; 170; 169.	Mittel: 169,5.	46	62,7

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 98,95°.		Temp. 98,95°.		Temp. 98,95°.		Temp. 98,95°.	
118,15	116,15	114,15	112,15	110,15	108,85	106,15	
0	8	16,2	26,5	38	52	69,5	
Summe: 210,2; 208; 211; 211; 210.	Mittel: 209,9.	46	62,7	33	52	69,5	

$$v \cdot \log e \quad 0,005 327; \quad 0,006 158$$

$$\text{Temp.} \quad 7,4 \quad 106,2$$

App. II, R_1		App. II, R_1	
18,45	16,45	14,45	12,45
0	9,7	20,5	33
Summe: 177,2; 176; 176,7; 176,7; 177,5.	Mittel: 176,7.	48	66

Temp. 99,3°.		Temp. 99,3°.		Temp. 99,3°.		Temp. 99,3°.	
118,1	116,1	114,1	112,1	110,1	108,1	106,1	
0	8	17	27,2	39	53	70,5	
Summe: 214,7; 214,2; 214; 212; 214,7.	Mittel: 213,9.	46	62,7	33	53	70,5	

$$v \cdot \log e \quad 0,005 163; \quad 0,006 230$$

$$\text{Temp.} \quad 7,3 \quad 106,4$$

App. III, R_1		App. III, R_1	
18,05	16,05	14,05	12,05
0	9	18,5	30
Summe: 238,0; 236,7; 236.	Mittel: 236,9.	48	58,5

Temp. 99,3°.		Temp. 99,3°.		Temp. 99,3°.		Temp. 99,3°.	
117,50	115,50	113,50	111,50	109,50	107,50	105,50	
0	7,5	16	25	36,2	50	67,5	
Summe: 202,2; 201,7; 202,2; 203,1.	Mittel: 202,4.	46	62,7	33	53	70,5	

$$v \cdot \log e \quad 0,005 962; \quad 0,006 888$$

$$\text{Temp.} \quad 7,1 \quad 106,1$$

Reducirt man die vorstehenden Werthe auf die gleichen Temperaturen, für welche die entsprechenden Werthe für Luft gelten, so kommt:

$v \cdot \log e$ 0,005 327; 0,006 159 0,005 163; 0,006 233 0,005 962; 0,006 891
 Temp. 7,4 107,0 7,3 106,7 7,1 106,4.

Nach Gleichung (1) § 2 erhält man:

$$A = 1,136 \quad 1,181 \quad 1,185$$

und die Temperaturcoefficienten:

$$0,00138 \quad 0,00184 \quad 0,00137.$$

Zur Entscheidung, ob die vorliegenden Resultate, welche bedeutend kleiner, als die früher von mir gefundenen sind, durch die Form der Apparate bedingt werden, habe ich auch mit Apparaten, welche den früher von mir benutzten nachgebildet waren, die Versuche durchgeführt. Die Dimensionen der Apparate waren die folgenden¹⁾:

	App. IV (Form c Fig. 10)		
Radius der Thermometerkugel	1,6 cm	—	—
Radius der Hülle	2,1 "	—	—
	App. V	App. VI	
	Form d	Form d	
Höhe des cylinderförmigen Gefäßes des			
Thermometers	5,0 cm	5,4 cm	
Radius desselben	0,8 "	0,94 "	
Höhe der cylinderförmigen Hülle . . .	7,0 "	7,2 "	
Radius derselben	1,45 "	1,6 "	

App. IV. Luft 10 mm Druck.									
19,92	18,92	17,92	16,92	15,92	14,92	13,92	12,92	11,92	
0	38,5	79,5	122,5	168	218	270,5	328	389	

Sa. 1614; 1610,5. Mittel 1612,2.

Temp. des siedenden Wassers = 98,75.

119,37	118,37	117,37	116,37	115,37	114,37	113,37	112,37	111,37	
0	23,5	48	73,5	101,5	130	161,5	195	230,5	
					110,37	109,37			
					270	213,5			

Sa. 1547,0; 1540,5. Mittel 1543,7.

1) Auch hier sind die Werthe nur durch eine rohe Messung erhalten, ohne die Apparate zu zertrümmern.

$$v \cdot \log e \quad 0,000\,576\,1 \quad 0,000\,925\,3.$$

Temp. 8,5 107,2.

Wasserstoff. 50 mm Druck.

19,28	18,28	17,28	16,28	15,28	14,28	13,28	12,28	11,28
0	11	22,5	35	49	63	79	96	115
Sa. 470,5; 466,0. Mittel 468,2.								

Temperatur des siedenden Wassers = 98,95.

118,68	117,68	116,68	115,68	114,68	113,68	112,68	111,68	
0	8	16,5	25,5	35,5	45,5	57	69	
110,68 109,68 108,68 82 96 111,5 Sa. 546,5; 543,0. Mittel 544,7.								

$$v \cdot \log e \quad 0,002\,064 \quad 0,002\,773.$$

Temp. 8,2 107,0.

Mit einer zweiten Beobachtungsreihe, welche für Wasserstoff 0,002 060 und 0,002 751 ergab, wird das Mittel: 0,002 062 und 0,002 762.

Durch Reduction der Werthe für Luft auf die gleiche Temperatur erhält man 0,000 575 1 und 0,009 248, daher wird $A = 1,2357$ und der Temperaturcoefficient: 0,00243.

App. V. Luft. 30 mm Druck.

17,9	15,9	13,9	11,9	9,9			
0	79	169	275	401	Sa. 924; 927,5		
					Mittel: 925,7.		

Temperatur des siedenden Wassers = 99,4°.

117,45	115,45	113,45	111,45	109,45	107,45			
0	43,5	93	151	221	305	Sa. 813,5; 812		
						Mittel: 812,7.		

$$v \cdot \log e \quad 0,000\,643\,6 \quad 0,001\,157\,0$$

7,3 106,4

Wasserstoff. 80 mm Druck.

17,9	15,9	13,9	11,9	9,9			
0	19,2	41	66	96	Sa. 222,2; 220,5; 222; 220,5		
					Mittel: 221,0.		

Temperatur des siedenden Wassers = 99,3°.

117,45	115,45	113,45	111,45	109,45	107,45			
0	18,5	29	47	68	98,5	Sa. 251; 252; 251,7		
						Mittel: 251,6.		

$$v \cdot \log e = 0,002\ 696 \quad 0,008\ 709$$

Temp. 7,3 106,4.

Daher $A = 1,2434$; Temperaturcoëfficient: 0,00250.

App. VI. Luft. 10 mm Druck.

19,45	18,45	17,45	16,45	15,45	14,45	13,45	12,45
0	43	88	185,5	185,5	—	298	859
			11,45	10,45			
			426	500			

Sa. 2085; 2038. Mittel: 2036,5.

Temp. des siedenden Wassers = 99,25.

119,45	118,45	117,45	116,45	115,45	114,45	113,45	112,45
0	23	47,3	73	100	129	160	193
		111,45	110,45	109,45			
		228	266,5	309			

Sa. 1528,8.

$$v \cdot \log e = 0,000\ 938\ 5 \quad 0,000\ 959\ 0$$

Temp. 8,0 107,5.

Wasserstoff. 500 mm Druck.

19,35	18,35	17,35	16,35	15,35	14,35	13,35	12,35
0	11	22,5	34,5	48	—	77,5	98,5
		11,35	10,35				
		112	181				

Sa. 530,0; 530,5; 533. Mittel: 531,1.

Temp. des siedenden Wassers = 99,55.

119,35	118,35	117,33	116,35	115,35	114,35	113,35	112,35
0	8	16	25	34,5	44,2	55	66,5
		111,35	110,35	109,35			
		79	92	107			

Sa. 527,2; 526,2. Mittel: 526,7.

$$v \cdot \log e = 0,002\ 078 \quad 0,002\ 856$$

Temp. 8,0 107,6.

Daher $A = 1,2322$; Temperaturcoëfficient: 0,00236.

§ 6. Discussion der Resultate.

Aus dem mitgetheilten Material der Beobachtungen ergeben sich für die Temperaturcoëffizienten der Wärmeleitung folgende Werthe, welche ich der Uebersicht wegen zusammenstelle.

Nr.	Temperaturoefficient der Luft	Gewoanen aus:	Form der Apparate
1	0,00227	App. I nicht versilbert	a. Fig. 10
2	128	II " "	
3	189	I versilbert "	
4	170	II "	
5	148	III "	
Temperaturoefficient v. Luft u. Wasserstoff			
6	0,00162	App. I R_1 nicht versilb.	a.
7	174	II R_1 " "	
8	188	I R_1 versilbert	
9	184	II R_1 "	
10	187	III R_1 "	
11	0,00243	App. IV	e.
12	250	V	d.
13	236	VI	

Was zunächst die Genauigkeit der Versuche angeht, so ist diese für die beiden ersten am kleinsten, weil hier ein Beobachtungsfehler sich im schliesslichen Resultat am stärksten geltend macht. Da die ersten zehn und die letzten drei Versuche, den verwendeten Apparaten entsprechend, unter sich vergleichbar sind, so bilde ich aus beiden Gruppen die Mittelwerthe und erhalte:

0,00166 für die erste,

0,00243 „ „ zweite Gruppe.

An diesen Werthen ist noch eine Correction anzubringen, welche aus der Veränderung des Wasserwerthes des Thermometers mit wachsender Temperatur hervorgeht, und welche durch die Verminderung der in der Kugel befindlichen Quecksilbermenge, die Änderung der spezifischen Wärme des Glases und des Quecksilbers bewirkt wird.

Die Apparate I, II, III haben in ihrer Kugel eine grössere Glasmasse im Verhältniss zum Quecksilber, als die Apparate IV, V, VI. Daraus folgt, dass die Correction für beide Gruppen nicht gleich ist. Setzt man voraus, dass das Verhältniss vom Glas- zum Quecksilbergewicht bei den zuerst genannten Apparaten demjenigen gleich ist, welches von Hrn. Grätz für den Apparat I angegeben ist, so wird das Verhältniss der Wasserwerthe bei 100 und 0°:

$$\frac{C_{100}}{C_0} = 1,006, \quad \text{resp. } 0,995$$

je nachdem man die spec. Wärme des Quecksilbers constant oder abnehmend annimmt.

Das Verhältniss des Glas- zum Quecksilbergewicht bei den Apparaten IV, V, VI wird nicht viel von demjenigen abweichen, welches ich für den früher von mir benutzten Apparat I ermittelt habe.¹⁾ Unter dieser Annahme wird für die Apparate IV, V, VI:

$$\frac{C_{100}}{C_0} = 0,990, \quad \text{resp. } 0,972.$$

Daher erhält man für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von Luft, resp. Wasserstoff folgende Werthe:

App. I, II, III.	App. IV, V, VI.
0,00166	0,00243 ohne Correction
0,00173	0,00231 bei const. spec. Wärme des Quecksilbers
0,00160	0,00208 " abnehmender " " "

Die Differenz der Werthe 0,00173 und 0,00231, resp. die Differenz von 0,00160 und 0,00208 ist jedenfalls in der Form der Apparate begründet. Als Ursache derselben ist die Leitung des Glases anzusehen, welche, bei beiden Formen (sowohl *a* als auch *c* und *d*) auftretend, sich auf das Endresultat in verschiedener Weise geltend macht.

Dass bei den in der früheren Arbeit von mir benutzten Apparaten, die mit der Form *c* übereinstimmten, die Glasleitung vorhanden ist, habe ich selbst an mehreren Stellen betont.²⁾ Das Ende des kurzen Thermometerstieles ist direct an die in dem Bade befindliche Hülle angeschmolzen und wird daher ebenso wie die Hülle die Temperatur des Bades annehmen. Hierdurch wird nothwendig der Kugel des Thermometers infolge der Leitung des Stieles Wärme entzogen. Diese Wärmemenge ist aber unabhängig von der Natur des in der Hülle befindlichen Gases, und daher kann durch diesen Vorgang das zu berechnende Endresultat nicht un-

1) Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 69. 1877.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 529. 538. 1876. Wied. Ann. 1. p. 68. 1877.

richtig werden, weil durch die Bildung von Differenzen die Glasleitung ebenso gut, wie die jedesmal auftretende Strahlung eliminiert wird.¹⁾

Anders verhält es sich mit den Apparaten von der Form *a*, welche auch von Hrn. Grätz benutzt wurde. Die Ansicht, dass bei diesen Apparaten die Glasleitung nicht zur Geltung komme, ist unrichtig. Während aber bei den Apparaten mit angeschmolzenem Stiel (Form *c* oder *d*) die Glasleitung unabhängig davon ist, ob und welches Gas in der Hülle sich befindet, ist diese Unabhängigkeit bei den Apparaten von der Form *a* nicht vorhanden, und das ist der Grund, weshalb die letzteren Apparate abweichende Resultate liefern.

Die Existenz der Glasleitung für die Apparate von der Form *a* oder *b* lässt sich sowohl theoretisch als auch experimentell nachweisen.

Angenommen der mit Luft gefüllte Apparat habe seiner ganzen Ausdehnung nach die gleiche Temperatur und werde in einem bestimmten Moment in Eis hinreichend weit eingetaucht. Von jetzt an kühlt sich Kugel und Stiel des Thermometers allmählich ab. Die Geschwindigkeit dieser Abkühlung ist aber für den Stiel eine andere, als für die

1) Wenn Hr. Grätz meint, dass das mehr oder weniger tiefe Ein-tauchen der von mir benutzten Apparate in das Bad einen Einfluss auf die Abkühlungszeiten ausübt, so ist das ein Irrthum. Ich habe mich selbst vom Gegentheil überzeugt, auch scheint mir gar kein Grund für diese Annahme vorzuliegen. Die Versuche, welche Hr. Grätz (p. 258) mit einem wesentlich anders construierten Apparat, der einen solchen Einfluss zeigte, mittheilt, sind für meine Apparate ohne Bedeutung. Bei dieser Gelegenheit lässt sich auch der Schlussatz in der Entgegnung des Hrn. Grätz erledigen. Hr. Grätz konnte sich nicht denken, dass ich die Gelegenheit mir hätte entgehen lassen, meine früheren Bestimmungen durch Ausmessung der Dimensionen meiner Apparate zu controliren. Soll eine Controle Werth haben, so muss sie mit genügender Sicherheit ausgeführt werden. Diese Sicherheit war aber nicht vorhanden, einerseits wegen des Einflusses des Stieles, resp. der Glasleitung, auf welche ich schon damals mehrfach hingewiesen habe, dann aber wegen der rechnerisch nicht genau verwerthbaren Gestalt der Glashülle, welche besonders in ihrem oberen Theil von der Kugelform abwich. — Ich habe es immer als einen Vortheil betrachtet, dass die Temperaturcoefficienten sich ganz unabhängig von den Dimensionen der Apparate berechnen lassen.

Kugel. Hieraus folgt, dass zwischen Stiel und Kugel eine Temperaturdifferenz sich ausbildet, welche bewirkt, dass durch den Stiel von der Kugel Wärme fortgeführt wird.

Um die Grösse dieses Einflusses annähernd zu bestimmen, braucht man nur die Temperaturerniedrigung zu berechnen, welche einerseits die Kugel und andererseits der Stiel unter gleichen Umständen erfährt, wenn man die Glasleitung zunächst als ausgeschlossen betrachtet.

Es bezeichne:

R_1 den Radius der Thermometerkugel,

R_2 „ „ der Hülle,

r_1 „ „ des Thermometerstieles,

r_2 „ „ des Stieles der Hülle,

σ die Strahlungsconstante pro Flächen- und Zeiteinheit für die Temperaturdifferenz von 1° .

Die Wärmemenge w_1 , welche durch die Leitung des Gases in der Zeiteinheit von der Thermometerkugel zur Hülle geht, ist:

$$w_1 = - \propto \{ 4 \varrho^2 \pi \} \frac{d\vartheta}{d\varrho}.$$

Integriert man für ϱ von R_2 bis R_1 und für ϑ von 0 bis τ , so hat man:

$$w_1 = \frac{\propto \cdot 4 \pi}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} \cdot \tau.$$

Die Wärmemenge s_1 , welche durch Strahlung bei der Temperaturdifferenz τ von der Kugel zur Hülle gesandt wird, ist:

$$s_1 = 4 R_1^2 \pi \cdot \sigma \cdot \tau.$$

Man hat daher folgende Gleichung:

$$- C \cdot d\tau = (w_1 + s_1) \tau dt,$$

wenn C den Wasserwerth des Thermometers darstellt und der Temperaturerniedrigung $d\tau$ die Zeit dt entspricht.

Das Integral ist:

$$(1) \quad C \cdot \{\log T_0 - \log T_1\} \frac{1}{\log e} = \left\{ \frac{\propto}{\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2}} + R_1^2 \cdot \sigma \right\} 4 \pi \cdot t_1.$$

Hier entspricht der Zeit 0 die Temperatur T_0 , der Zeit t_1 die Temperatur T_1 der Kugel.

Man betrachte jetzt ein Stück des Thermometerstieles von der Höhe h , welches innerhalb des Stieles der Hülle liegt. Der Wasserwerth dieses Stückes sei c . Die Wärmemenge w_2 , welche durch Leitung des Gases in der Zeiteinheit von dem Stielstücke fortgeführt wird, ist:

$$w_2 = -\alpha (2\varrho\pi\cdot h) \frac{d\vartheta}{d\varrho}.$$

Die Integration liefert:

$$w_2 = \frac{\alpha \cdot 2\pi h}{\log r_2 - \log r_1} \cdot \log e \cdot \tau.$$

Die Wärmemenge s_2 , welche das Stück durch Strahlung verliert, ist:

$$s_2 = 2r_1\pi\cdot h \cdot \sigma \cdot \tau$$

Man hat daher:

$$-c \cdot d\tau = (w_2 + s_2) dt$$

und folglich:

$$(2) \quad c(\log T_0 - \log r_1) \frac{1}{\log e} = \left\{ \frac{\alpha}{\log r_2 - \log r_1} \log e + \sigma r_1 \right\} 2\pi h \cdot t_1.$$

Der Zeit 0 entspricht hier die Temperatur T_0 , der Zeit t , die Temperatur r_1 des Stieles.

Da h/c von h unabhängig ist, so zeigt die Gleichung (2), dass, wie es auch sein muss, die Grösse h keinen Einfluss auf die Temperatur r_1 ausübt.

Geht man also davon aus, dass weder bei der Kugel, noch auch beim Stiel die Leitung des Glases von Wirksamkeit ist, so gestatten die Gleichungen (1) und (2) die Temperatur T_1 , resp. r_1 zu berechnen, welche beide Körper nach der Zeit t_1 erlangen, wenn sie die gleiche Anfangstemperatur haben.

Um ein bestimmtes Beispiel zu wählen, will ich den Apparat I des Hrn. Grätz zu Grunde legen. Bei demselben ist: $C = 0,13$ cm, $R_1 = 0,42$ cm, $R_2 = 2,98$ cm, $c/h = 0,041$ $r_1 = 0,17$ cm. Der Werth von r_2 ist nicht angegeben; ich setze für denselben 0,5 cm. Um c zu bestimmen, ist die spec. Wärme des Glases gleich 0,18, die Dichtigkeit gleich 2,5 gesetzt.

Für α nehme ich den Werth 0,00005, für σ 0,00009.¹⁾

Nimmt man an, dass in dem Moment, in welchem der Apparat in Eis eingesenkt wird, die Temperatur T_0 für Kugel und Stiel 63° sei, so wird:

	die Temperatur		Differenz
	nach	der Kugel	des Stieles
100 Sec.		$41,1^\circ$	$25,2^\circ$
200 "		$26,9^\circ$	$10,1^\circ$

Es kühlst sich der Stiel also ganz bedeutend schneller, als die Kugel ab, und daher wird von der Kugel ein Theil der Wärme durch die Leitung des Stieles fortgeführt. Die Temperaturdifferenz von Stiel und Kugel wird noch grösser, wenn bei Beginn des Versuches Stiel und Kugel eine höhere Temperatur haben, oder wenn von vorn herein der Stiel eine niedrigere Temperatur als die Kugel hat. Das Vorhandensein der Glasleitung ist hiernach nicht zu bezweifeln.

Eine genaue Berechnung der Wärmemenge, welche durch den Stiel fortgeführt wird, ist nur schwierig durchzuführen. Denn abgesehen davon, dass hierbei die von der Kugel an den Stiel abgegebene Wärme und die dadurch hervorgerufene Temperaturänderung zu berücksichtigen ist, verhält sich der untere Theil des Stieles, welcher in der kugelförmigen Hülle ist, anders als der obere Theil desselben. Endlich müsste auch, um den Einfluss der Glasleitung auf den Temperaturcoefficienten der Gasleitung berechnen zu können, die Abhängigkeit der Wärmeleitung des Glases von der Temperatur bekannt sein.

Um indess eine Vorstellung von der durch den Stiel fortgeführten Wärmemenge zu geben, möge angenommen werden, dass die Temperaturdifferenz von Stiel (an der Stelle, wo dieser in den Stiel der Hülle tritt) und Kugel gleich $\frac{2}{3}$ der Differenz von Hülle und Kugel sei. Für diesen Fall ergibt sich für den Apparat des Hrn. Grätz, dass nahezu $\frac{1}{12}$ der ganzen Wärmemenge, welche die Kugel

1) Es ist bekannt, dass die Strahlung nicht proportional der Temperatur wächst; indessen ist diese Annahme zur Durchführung der obigen Rechnung, bei der es nur darauf ankommt, den Einfluss der Glasleitung zu zeigen, gestattet.

durch Strahlung und Leitung des Gases verliert, durch den Stiel fortgeführt wird.¹⁾ Wenn nun auch die obige Annahme nicht vollständig den Thatsachen entsprechen kann, so folgt doch jedenfalls, dass die Glasleitung einen bedeutenden Bruchtheil zur Abkühlung beiträgt.

Dies lässt sich ebenso wie die Glasleitung überhaupt auch experimentell beweisen. Haben Stiel und Kugel die gleiche Temperatur, so wird nach dem Eintauchen in das Bad die Abkühlungsgeschwindigkeit im Anfange kleiner sein als später, wo die Temperaturdifferenz zwischen Kugel und Stiel grösser wird.

App. I, R_1 .	Nicht versilbert; bis 25° erwärmt. Luft 10 mm Druck.					
Temp.	18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6
Zeit in Sec.	0	34	72	114	163	221,5
$v \cdot \log e$		0,001 453	1460	1483	1498	1512

Wie man sieht, wächst $v \cdot \log e$ mit wachsender Zeit von 0,001 453 bis 0,001 512. Die Glasleitung ist daher im Anfange gering und nimmt dann beträchtlich zu. Bei dem angegebenen Versuche war der Apparat bis 25° im Wasser erwärmt. Wird derselbe dagegen bis 50° erwärmt und nach der Erwärmung sofort in das Bad eingetaucht, sodass sich der Stiel, ehe die Beobachtung beginnt, schon hinreichend abgekühlt hat, so tritt sogleich die Glasleitung kräftig auf, wie sich daraus ergibt, dass $v \cdot \log e$ nahezu constant und nicht unbeträchtlich grösser ist, als bei dem vorigen Versuche.

App. I, R_1 .	Nicht versilbert; bis 50° erwärmt. Luft 10 mm Druck.					
Temp.	18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6
Zeit in Sec.	0	31	66	106	158	209,5
$v \cdot \log e$		0,001 594	1593	1596	1596	1599

In beiden Versuchen wurde der Stiel der Hülle nicht mit erwärmt. Die Differenz von 0,00145 und 0,00159, welche der kleinste Werth von $v \cdot \log e$ im ersten Versuche gegenüber dem Mittelwerthe des zweiten Versuches zeigt, beträgt 10 Proc. Hieraus folgt, dass bei dem zweiten Versuche die

1) Es ist hierbei vorausgesetzt, dass das Glas 38 mal besser als Luft die Wärme leitet. Vgl. Christiansen, Wied. Ann. 14. p. 33. 1881.

Glasleitung mindestens 10 Proc. der durch Strahlung und Gasleitung übergeführten Wärmemenge überträgt. Man könnte vielleicht glauben, dass bei dem ersten Versuche die Hülle im Anfange noch nicht die Temperatur des Bades angenommen habe. Diese Auffassung wird aber durch Versuche mit den Apparaten von der Form *c* oder *d* Fig. 10 widerlegt, da bei diesen Apparaten es für die Abkühlungszeiten ganz gleichgültig war, ob die Erwärmung bis 50 oder 25° erfolgte.¹⁾

Eine weitere Consequenz, welche aus der obigen Betrachtung folgt und sich experimentell bestätigen lässt, ist folgende. Bei versilberter Kugel muss die Abkühlung derselben gegenüber dem unversilberten Stiele noch mehr verzögert werden, als wenn die Kugel nicht versilbert ist, da die versilberte Kugel weniger Wärme durch Strahlung, als die nicht versilberte verliert. Das Resultat mit versilberter Kugel war folgendes:

App. I, R ₁ . Versilbert. Luft 20 mm Druck.					
18,6	10,6	14,6	12,6	10,6	8,6
Erwärm't bis 25°.	0	54	114	180	256
" 50°.	0	47	101	101	232

Während das Verhältniss der grössten Zeiten bei nicht versilberter Kugel 221,5/209,5 = 1,057 war, ist es hier beträchtlich grösser, nämlich 1,089.

Im App. I hatte das Thermometer einen anders construirten Stiel²⁾ als beim Grätz'schen Apparat. Dass aber auch bei einem einfachen Stiel, wie ihn der Grätz'sche Apparat und App. III hatte, die Glasleitung auftritt, zeigen folgende Versuche.

App. III, R ₁ . Versilbert. Luft 15 mm Druck.					
18,05	16,05	14,05	12,05	10,05	8,05
Erwärm't bis 25°.	0	52	110	174	247

" 50°. 0 46 98 158 228 313

Das Verhältniss 335/313 ist 1,070.

1) Bei den in §§ 4 u. 5 mitgetheilten Versuchen wurden die Apparate bis 50° erwärmt; ferner überzeugte ich mich, dass eine Erwärmung bis 60° oder höher keinen bemerkenswerthen Einfluss mehr zeigte.

2) Siehe § 3.

Wie aus den Formeln (1) und (2) hervorgeht, wird die Temperaturdifferenz von Stiel und Kugel des Thermometers mit wachsendem Radius des Stieles der Hülle kleiner, und folglich auch die Glasleitung geringer. Aber selbst bei einem Apparat, in welchem die Hülle einen langen Cylinder bildet, tritt wegen der Verschiedenheit der Wasserwerthe von Kugel und Stiel noch eine Temperaturdifferenz ein. Setzt man den Radius r_2 des Stieles der Hülle dem Radius R_2 der Hülle gleich und hält im übrigen die früher angegebenen Werthe, welche sich auf den Apparat des Hrn. Grätz beziehen, fest, so erhält man folgendes Resultat:

Die Temperatur				Diff.
nach	der Kugel	des Stieles		
100 Sec.	41,1	39,2		1,9
200 "	26,9	24,4		2,5

Dass in der That auch dann die Glasleitung sich noch geltend macht, wurde durch folgende Versuche bewiesen. Dem Thermometer III wurde eine Hülle gegeben, wie in Fig. 10_b abgebildet ist, sodass die Dimensionen die folgenden waren:

App. III. Cyl.						
Radius der cylindrischen Hülle	...	2,95	cm			
Höhe derselben	...	12,2	"			
App. III. Cyl. Nicht versilbert. Luft 8 mm Druck.						
Erwärm't bis 25°.	18,05	16,05	14,05	12,05	10,05	8,05
Erwärm't bis 50°. ¹⁾	0	33,5	72	116	168	230,5
"	50°. ¹⁾	0	32,5	69,5	112,5	163
						225

Das Verhältniss der grössten Zeiten 230,5/225 ist 1,024.

Beobachtet man die Abkühlung in einem höheren Temperaturintervall, wie es von Hrn. Grätz geschehen ist, so zeigt sich ein kaum bemerkbarer Unterschied, wenn der Apparat mehr oder weniger hoch vorher erwärmt wird, vorausgesetzt, dass die Erwärmung sich nur auf den unteren Theil der Hülle erstreckt.

App. III. Cyl. Nicht versilbert. Luft 8 mm Druck.						
	49,05	44,05	39,05	34,05	29,05	24,05
Erwärm't bis 90°.	0	29	61	97,5	140,5	192
" 60°.	0	29	61	98	141,5	193
						257,5

1) In beiden Fällen wurde nur der untere Theil der Hülle erwärmt.

Es hat dieses Resultat nichts Auffallendes und beweist nichts gegen das Vorhandensein der Glasleitung. Denn in dem vorliegenden Falle hat der Stiel seiner grösseren Ausdehnung nach vor dem Eintauchen die Zimmertemperatur: bei der grossen Temperaturdifferenz von Kugel und Stiel macht es daher wenig aus, ob der Stiel eine etwas niedrigere Temperatur hat (wie im ersten Versuche) oder nicht. Wurde dagegen ein grösserer Theil der Hülle mit erwärmt, sodass der Stiel vor dem Eintauchen die Temperatur der Kugel annahm, so gab sich dies durch ein schwächeres Auftreten der Glasleitung, also durch grössere Abkühlungszeiten zu erkennen. Die letzteren waren, den obigen entsprechend, folgende:

0, 29,5, 62, 99,5, 143,5, 196,5, 262.

Durch die vorstehenden Untersuchungen ist bewiesen, dass bei allen bisher besprochenen ebenso wie bei den von Hrn. Grätz benutzten Apparaten die Glasleitung nicht ausgeschlossen, vielmehr durch dieselbe ein bedeutender Beitrag zur Abkühlung der Thermometerkugel geliefert wird. Wenn Hr. Grätz sagt: „Bei meinen Beobachtungen habe ich mich überzeugt, dass ein tieferes oder weniger tiefes Eintauchen in das Bad auf die Abkühlungszeiten ohne Einfluss ist“, so kann ich diese Beobachtung vollkommen bestätigen. Dieselbe ist aber ganz gut mit der vorhandenen Glasleitung verträglich. Denn wenn ein tieferes Eintauchen in das Bad auf die Temperatur des unteren Theiles des Stieles ohne Einfluss ist, so ist auch das tiefere Eintauchen für die Abkühlungsgeschwindigkeit ohne Belang.

Es besteht aber ein Unterschied bezüglich der Glasleitung für die Apparate von der Form *a* oder *b* und der Form *c* oder *d* Fig. 10. Bei den Apparaten von der Form *c* wird die von der Kugel durch den Stiel fortgeführte Wärmemenge fast vollständig direct an das Bad abgegeben, weil der Stiel in kurzer Entfernung von der Kugel an die Hülle angeschmolzen ist. Bei den Apparaten von der Form *a* wird dagegen die von der Kugel durch den Stiel fortgeführte Wärme nicht direct, sondern nur indirect an das

Bad abgegeben, indem der Stiel gar nicht mit dem Bade in directe Berührung gebracht wird. Der durch die Wärmeleitung des Gases und die Strahlung bedeutend unterhalb der Temperatur der Kugel abgekühlte Stiel gibt die von der Kugel erhaltene Wärme wiederum durch Strahlung und Gasleitung an das Bad ab und bewirkt auf diese Weise, dass die Leitung des Glases zu Stande kommt und unterhalten wird. Dieser indirekte Vorgang hat zur Folge, dass auch die Natur der Füllung der Hülle (ob und mit welchem Gase) von Einfluss auf die Temperaturdifferenz zwischen Stiel und Hülle und damit auf die Stärke der Glasleitung wird, und dass ferner die Temperatur eine Rolle spielt. Es lässt sich dies direct durch die Gleichungen (1) und (2) nachweisen. Aus diesem Grunde sind die Werthe, welche mit den Apparaten von der Form *a* erhalten wurden, einerseits weniger unter sich übereinstimmend und ferner weniger sicher als die Werthe der Apparate von der Form *c* oder *d*. Daher betrachte ich für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von Luft oder Wasserstoff den Werth 0,00208 als denjenigen, welcher der Wahrheit am nächsten kommt, und bemerke noch, dass unter der Voraussetzung einer constanten specifischen Wärme des Quecksilbers sich 0,00231 ergeben würde.

Da die Theorie von Clausius für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff 0,00183 erlangt, so zeigen die obigen Versuche, dass dieser Werth nur wenig von dem experimentell bestimmten abweicht. Ob der noch vorhandene Unterschied auf Versuchsfehlern beruht, dürfte sich nur schwer entscheiden lassen.

Andererseits ist zu bemerken, dass nach dem obigen Resultate der Temperaturcoefficient der Wärmeleitung nicht mit jenem der Reibung übereinstimmt, wie es die Theorie für diejenigen Gase verlangt, deren spec. Wärme von der Temperatur unabhängig ist. Durch die zahlreichen Versuche der Herren O. E. Meyer, Puluj, Warburg, E. Wiedemann und v. Obermayer ist übereinstimmend constatirt, dass der Temperaturcoefficient für die Reibung der Luft nahezu 0,0027 ist. Der obige Werth 0,00208 ist unter der Annahme ab-

geleitet, dass Luft und Wasserstoff den gleichen Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung besitzen. Ein experimenteller Nachweis ist hierfür bisher nicht erbracht und kann auch nicht in den Versuchen gesehen werden, welche an der Spitze dieses Paragraphen unter No. 1—10 stehen. Ich hatte gehofft durch die Versuche 1—5, welche nach der in § 2 bezeichneten Gleichung III ausgeführt wurden, auch diese Frage entscheiden zu können. Da aber bei allen diesen Versuchen die Glasleitung einen störenden Einfluss ausübt, sind die gefundenen Resultate nicht massgebend.

Bekanntlich wurde der Temperaturcoefficient der Reibung für Wasserstoff von allen Beobachtern etwas kleiner als für Luft gefunden. Sollte ein solcher Unterschied auch für die Wärmeleitung in gleichem Sinne vorhanden sein, so würde der Werth 0,00208 etwas zu klein sein, und zwar würde der Werth für Luft sich mehr als derjenige für Wasserstoff erhöhen.¹⁾ So würde man z. B. bei einer Differenz von 0,0002 statt 0,00208 für Luft 0,00232 und für Wasserstoff 0,00212 erhalten. Aber auch bei einer solchen Annahme bleibt eine wenn auch kleinere Differenz zwischen den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung und der Reibung bestehen.

Der Werth 0,00208 zeigt einen beträchtlichen Unterschied gegen den früher von mir angegebenen 0,00277. Dass dieser letztere zu gross ist, bezweifle ich nicht mehr. Die Ursache hierfür ist jetzt, nachdem die Apparate zertrümmert sind, nicht sicher anzugeben, ich möchte aber eine Vermuthung dahin aussprechen, dass die Ursache in dem damals von mir benutzten Siedegefäß und der durch dieses bedingten Beobachtung der Siedetemperatur gelegen ist. Das Siedegefäß hatte zu kleine Dimensionen, und die Siedetemperatur konnte nicht gleichzeitig, sondern erst nach dem Versuche, nachdem das verbrauchte Wasser durch neues ersetzt war, ermittelt werden. Es ist möglich, dass die Temperatur des Wassers während des Verlaufes niedriger war als von mir angenommen wurde. Bei den Versuchen in Hohenheim hatte

1) Winkelmann, Wied. Ann. 1. p. 65. 1877.

das Siedegefäß viel grössere Dimensionen und war ausserdem die Einrichtung getroffen, dass gleichzeitig mit dem Apparate ein Thermometer in das Siedegefäß eintauchte, sodass die Temperaturmessung eine ganz zuverlässige war.

§ 7. Kohlensäure.

Für den Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung der Kohlensäure findet Hr. Grätz beim App. I den Werth 0,0020 und beim App. II 0,0024. Da ich nachgewiesen, dass die Berechnung des Hrn. Grätz eine unsichere ist, so habe ich ebenso wie für Luft auch für Kohlensäure die Beobachtungen neu berechnet und finde:

$$\begin{array}{ll} \text{für den App. I} & 0,0023 \\ \text{"} " " II & 0,0010. \end{array}$$

Nachdem Hr. Grätz die Resultate des App. II für fehlerhaft erklärt hat, kommt nur der Werth 0,0023 in Betracht. Ich selbst hatte früher¹⁾ für Kohlensäure 0,0050 gefunden. Diese Zahl wird aus dem schon angegebenen Grunde zu gross sein. Indess erschien es doch unwahrscheinlich, dass der wahre Werth mit dem von Hrn. Grätz gefundenen übereinstimmt, und deshalb habe ich mich entschlossen, einige neue Versuche anzustellen.

Ich habe zu dem Zwecke zunächst die versilberten Apparate gewählt und die Abkühlung desselben Thermometers in verschiedenen grossen Hüllen beobachtet. Zwar werden die so erhaltenen Werthe wegen der veränderlichen Glasleitung nicht die wahren sein, man durfte aber nach den Versuchen mit Luft erwarten, auf diese Weise eine untere Grenze zu erhalten.

App. I, R_1 . Versibert. Kohlensäure ²⁾ 20 mm Druck.						
18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6	
0	65,5	140,5	225	324	444	Sa.: 1199; 1198.
Mittel: 1198,5.						

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 99,6°.	118,15	116,15	114,15	112,15	110,15	108,15
0	47,5	101	163	235	321	
Summa: 867,5; 872. Mittel: 869,7.						

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 172. 1876.

2) Innerhalb der Druckgrenzen von 60 mm bis 20 mm war kein Unterschied in den Abkühlungszeiten nachweisbar.

$v \cdot \log e$ 0,0007533; 0,001042
Temp. 7,4 107,0

App. II, R_1 . Versilbert. Kohlensäure 40 mm Druck.

18,45	16,45	14,45	12,45	10,45	8,45
0	58,5	126	202	292	402

Sa.: 1080,5; 1078.
Mittel: 1079,2.

Temp. 99,3°. 118,1 116,1 114,1 112,1 110,1 108,1
0 38 81,5 131 190 259
Summa: 699,5; 703. Mittel: 701,7.

$v \cdot \log e$ 0,0008454; 0,001268
Temp. 7,3 106,8

App. III, R_1 . Versilbert. Kohlensäure 60 mm Druck.

18,05	16,05	14,05	12,05	10,05	8,05
0	65	138	224	322	441

Summa: 1190.

Temp. 99,45°. 117,5 115,5 118,5 111,5 109,5 107,5
0 44 94 151 219,5 302
Summa: 810,5; 808. Mittel: 809,2.
 $v \cdot \log e$ 0,0007901; 0,001162
Temp. 7,1 106,6

Mit den kleinen Hüllen lieferten die Apparate folgende Werthe:

App. I, R_2 . Versilbert. Kohlensäure 100 mm Druck.

18,6	16,6	14,6	12,6	10,6	8,6
0	29,5	68,7	102	148	203

Sa.: 546,2; 546,7; 548.
Mittel: 545,3.

Abkühlung in siedendem Wasser.

Temp. 99,6°. 118,15 116,15 114,15 112,15 110,15 108,15
0 21 46 73,5 106,5 146,5
Summa: 393,5; 395; 391. Mittel: 393,2.
 $v \cdot \log e$ 0,001656; 0,002305
Temp. 7,4 107,0

App. II, R_2 . Versilbert. Kohlensäure 100 mm Druck.

18,45	16,45	14,45	12,45	10,45	8,45
0	36	77,5	125	180	248

Sa.: 666,5; 662; 662.
Mittel: 663,8.

Temp. 99,65°. 118,1 116,1 114,1 112,1 110,1 108,1
0 25,2 54 86,2 125 170,5
Summa: 460,9; 458,5. Mittel 459,7.

$v \cdot \log e$ 0,001374; 0,001985
Temp. 7,3 107,0

App. III, R_2 . Versilbert. Kohlensäure 100 mm Druck.

18,05	16,05	14,05	12,05	10,05	8,05
0	35,7	74,5	120	173,5	238,5

Sa.: 642,2; 644; 645.
Mittel: 643,7.

Temp. 99,55°.	117,5	115,5	113,5	111,5	109,5	107,5
0	25	53	85	123	170,5	

Summa: 456,5; 455,5; 458. Mittel: 456,7.

$v \cdot \log e$ 0,001 461; 0,002 074

Temp. 7,1 106,6

Combinirt man diese Werthe nach der Formel (III) § 2, so erhält man:

	App. I.	App. II.	App. III.
$A =$	1,398	1,356	1,359

und daher die Temperaturcoefficienten der Kohlensäure:

0,00412 0,00369 0,00372.

Der erste der vorliegenden Werthe ist fehlerhaft, wie aus einer Vergleichung der Zunahmen von $v \cdot \log e$ für die beiden Hüllen hervorgeht. Da in der grösseren Hülle die Strahlung einen grösseren Anteil an der Abkühlungsgeschwindigkeit hat, als in der kleineren Hülle, so muss $v \cdot \log e$ bei der grösseren Hülle auch stärker mit der Temperatur wachsen als bei der kleineren Hülle. Dies ist beim App. I nicht der Fall. Schliesst man den ersten Versuch deshalb aus, so wird das Mittel: 0,00371.

Nach dem früher Gesagten (§ 6) wird dieser Werth wahrscheinlich zu klein sein. Ich habe deshalb mit dem App. V ebenfalls die Beobachtungen für Kohlensäure ausgeführt.

App. V. Kohlensäure. 20 mm Druck.

17,9	15,9	13,9	11,9	9,9	
0	97	209	339	493	Sa.: 1138; 1140. Mittel: 1139.

Temp. des siedenden Wassers 98,75°.

117,5	115,5	113,5	111,5	109,5	107,5	
0	46	99	160	232	311	Sa.: 855; 857,5.

Mittel: 856,2.

$v \cdot \log e$ 0,000 523 1 0,001 048

Temp. 7,3 106,1

Combinirt man diese Werthe mit jenen für Wasserstoff, so kommt: $B = 1,2264$.

Das Verhältniss C der Wärmeleitung der Kohlensäure bei 106,4° zu jener bei 7,3° erhält¹⁾ man nach der Gleichung:

$C = B + (A - B) 10,485$,

wo $A = 1,2423$ nach § 5 zu setzen ist.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157, p. 535. 1876.

Man findet: $C = 1,404$
und daher den Temperaturcoefficienten der Kohlensäure:
0,00420

Bringt man an diesem und an dem früheren Werthe die in § 6 besprochenen Correction an, so wird der:

Temperaturcoefficient der Kohlensäure.

App. II und III. App. V.

0,00371	0,00420 ohne Correction
379	406 bei const. spec. Wärme des Quecksilbers
364	380 „ abnehmender „ „ „

Nach der Theorie der Hrn. Clausius und O. E. Meyer ist:

$$(1) \quad \frac{x_{100}}{x_0} = \frac{\eta_{100}}{\eta_0} \cdot \frac{c_{100}}{c_0},$$

wo x die Wärmeleitung, η den Reibungscoefficienten und c die spec. Wärme bei constantem Volumen darstellt. Setzt man für Kohlensäure:

$$\frac{\eta_{100}}{\eta_0} = 1,348^1), \quad \frac{c_{100}}{c_0} = 1,123^2),$$

so wird:

$$\frac{x_{100}}{x_0} = 1,51,$$

während die Beobachtung 1,38 ergeben hat. Man sieht daher, dass auch die Wärmeleitung der Kohlensäure ebenso wie die der Luft schwächer mit der Temperatur wächst, als die Theorie verlangt.

Bei der eben ausgeführten Berechnung ist angenommen, dass durch die Wärmeleitung die Energie der intramolekularen Bewegung ebenso schnell fortgeleitet wird, wie die der progressiven Bewegung. Für diesen Fall ist:

$$x_0 = a \cdot \eta_0 \cdot c_0,$$

wo der Zahlenfactor a nach der Clausius-Meyer'schen Theorie³⁾ gleich 1,53 und nach der Maxwell-Boltzmann'schen⁴⁾ gleich 2,5 ist.

Würde man dagegen annehmen, dass nur die progressive

1) v. Obermayer, Wien. Ber. 73. (2) p. 41. 1876.

2) Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 340. 1878.

3) O. E. Meyer, die kinetische Theorie der Gase p. 188. 1877.

4) Boltzmann, Pogg. Ann. 157. p. 459. 1876.

Energie der Moleküle bei der Wärmeleitung sich betheiligt, so hätte man:

$$x_0 = b \cdot (\gamma_0 - 1) \eta_0 \cdot c_0,$$

wo γ_0 das Verhältniss der spec. Wärmen bei const. Druck und bei const. Volumen bezeichnet, und der Factor b , je nach den Theorien, gleich 2,295 oder 3,75 ist. Man hat daher für diesen Fall:

$$(2) \quad \frac{x_{100}}{x_0} = \frac{(\gamma_{100} - 1) \cdot \eta_{100} \cdot c_{100}}{(\gamma_0 - 1) \cdot \eta_0 \cdot c_0}.$$

Zunächst sieht man, dass der Ausdruck (2) sich von (1) nur für diejenigen Gase unterscheidet, für welche γ von der Temperatur abhängt. Bei der Kohlensäure ist dies der Fall; setzt man¹⁾:

$$\frac{\gamma_{100} - 1}{\gamma_0 - 1} = 0,906, \quad \text{so wird:} \quad \frac{x_{100}}{x_0} = 1,37.$$

Der so berechnete Werth stimmt fast vollständig mit dem beobachteten 0,0038 überein. Indess ergibt die spätere Vergleichung der absoluten Werthe der Wärmeleitung (§ 9), dass die Annahme, welche der Gleichung (2) zu Grunde gelegt wurde, nicht berechtigt ist.

§ 8. Einfluss der Absorption auf die Bestimmung des Temperaturcoefficienten bei der Kohlensäure.

Von Hrn. Grätz ist darauf hingewiesen, dass die Kohlensäure die strahlende Wärme nicht unbeträchtlich absorbiert, und dass infolge dessen die beobachtete Leistungsfähigkeit der Kohlensäure kleiner gefunden wird, als sie ohne Absorption sein würde. Hierdurch erklärt Hr. Grätz das von ihm gefundene eigenthümliche Resultat, dass die Wärmeleitung in höherer Temperatur (über 100°) nicht zu- sondern abnimmt. Indessen dürfte dieses Verhalten doch noch sehr zweifelhaft sein; bemerkt doch Hr. Grätz selbst, die Differenzen zwischen den Werthen für die Kohlensäure und die reine Strahlung seien nicht mehr so gross, dass die Werthe x_0 einen grossen Anspruch auf Genauigkeit haben können. Wenn dies schon für 0° gilt, so gilt es in weit

1) Wüllner, l. c.

grösseren Maasse für die hohe Temperatur (über 180°), bei welcher das genannte Resultat gefunden wurde.

Hr. Grätz erhebt aber weiter einen prinzipiellen Einwand gegen die früher von mir ausgeführte Berechnung der Temperaturcoefficienten der Kohlensäure und anderer absorbirender Gase, indem er sagt: „die Temperaturcoefficienten aller dieser absorbirenden Gase und Dämpfe, für welche Winkelmann zum Theil enorm grosse Werthe (für Alkohol z. B. $\gamma = 0,00615$) findet, müssen, wie man aus einer Discussion der ihm zur Berechnung dienenden Formel leicht erkennt, in Wirklichkeit viel kleiner sein.“ Ich bedauere, dass Hr. Grätz dies nicht specieller dargelegt hat, und bin deshalb genöthigt, genauer, als es sonst nöthig wäre, auf die Sache einzugehen.

Bezeichnet man die experimentell bestimmte Abkühlungsgeschwindigkeit mit $V_{w, \tau}$ für Wasserstoff bei der Temperatur τ , so erhält man, wenn s_τ den Anteil der Strahlung und Glasleitung an V darstellt:

$$V_{w, \tau} = w_\tau + s_\tau, \quad V_{w, T} = A \cdot w_\tau + s_T$$

und ebenso für Luft und Kohlensäure:

$$V_{l, \tau} = l_\tau + s_\tau, \quad V_{l, T} = A \cdot l_\tau + s_T,$$

$$V_{x, \tau} = x_\tau + s_\tau, \quad V_{x, T} = C \cdot x_\tau + s_T.$$

Bezeichnet man ferner mit:

$$(1) \quad B = \frac{V_{w, T} - V_{x, T}}{V_{w, \tau} - V_{x, \tau}},$$

so hat man für die gesuchte Grösse C , aus welcher der Temperaturcoefficient der Kohlensäure direct folgt:

$$(2) \quad C = B + (A - B) m,$$

wo $m = w_\tau / x_\tau = 10,48$ das Verhältniss der Wärmeleitung des Wasserstoffs zu der der Kohlensäure bei τ^0 darstellt.

Wenn die Kohlensäure infolge der Absorption einen zu kleinen Werth für die Wärmeleitung liefert, so wird m und deshalb auch C zu gross. Hierauf werde ich später zurückkommen. Dagegen wird C nicht grösser, wenn die Kohlensäure, wie Hr. Grätz voraussetzt, in höherer Temperatur beträchtlicher, als in niedriger Temperatur absorbirt.

Denn wenn $V_{s,T}$ gegenüber $V_{s,\tau}$ zu klein wird, so wird hierdurch B grösser und daher C kleiner, als es ohne diesen Einfluss würde.

Was ferner A angeht, so habe ich schon früher nachgewiesen, dass unter der Annahme, Wasserstoff und Luft besitzen verschiedene Temperaturcoëfficienten, A nicht den Mittelwerth beider darstellt. Ist der Temperaturcoëfficient der Luft grösser, als jener des Wasserstoffs, so haben beide Gase einen grösseren Temperaturcoëfficienten, als den aus A berechneten. In diesem Falle ist also in die Gleichung (2) für A ein zu kleiner Werth eingeführt, und wird der berechnete Werth von C kleiner als der wahre. Nur wenn Wasserstoff einen grösseren Temperaturcoëfficienten als Luft hätte, würde die Gleichung (2) einen zu grossen Werth für C liefern. Diese letztere Annahme ist aber wenig wahrscheinlich und auch von Hrn. Grätz jedenfalls nicht gemacht.

Der Einfluss der Absorption der Kohlensäure auf die Wärmeleitungsfähigkeit lässt sich bis jetzt nicht angenähert angeben (es ist möglich, dass derselbe unmerklich klein ist); man kann deshalb auch nicht mit einiger Wahrscheinlichkeit wissen, um wieviel $m = w_\tau/\alpha_\tau$ durch diesen Einfluss zu gross ist. Aber wollte man selbst annehmen, dass α_τ durch die Absorption eine Einbusse von 30 Proc. erlitten hätte, so würde man hierdurch statt des Werthes 0,00380, welchen der Apparat V geliefert, doch noch den Werth 0,00322 erhalten.

Die Versuche der Apparate II und III, welche in anderer Art die Temperaturcoëfficienten der Kohlensäure geliefert haben, geben den Mittelwerth 0,00364.

Das Hauptresultat der vorhergehenden Betrachtung ist folgendes: Wenn ein Gas in höherer Temperatur (100°) die Wärme stärker absorbiert, als in niedriger (0), so wird der ermittelte Temperaturcoëfficient auch nach der früheren Berechnung kleiner, als er ohne diesen Einfluss gefunden würde. Der von mir gefundene Werth 0,0038 für die Kohlensäure dürfte daher der Wahrheit nahekommen, eher aber etwas zu klein, als zu gross sein.

§ 9. Die absoluten Werthe der Wärmeleitung.

Für Luft wurden folgende Werthe der Wärmeleitung in absolutem Maasse, bezogen auf Gramm, Centimeter, Secunde und die Temperatur 0° , gefunden:

0,000 054 9 Stefan,

49 2 Kundt und Warburg,

51 6 Winkelmann,

48 4 Grätz.

Mit diesen Werthen stellt Hr. Grätz den nach der Gleichung:

$$x_0 = 1,530 \cdot \eta_0 \cdot c_0$$

berechneten Werth 0,000 049 2, wie ihn Hr. O. E. Meyer angegeben, zusammen, und hebt die gute Uebereinstimmung hervor, welche zwischen seinem, dem Kundt-Warburg'schen und dem theoretischen Werthe vorhanden sei. In Wirklichkeit fehlt aber diese Uebereinstimmung in zwei Richtungen. Erstens ist der theoretische Werth von x_0 nicht 0,000 049 2, sondern:

$$0,000 045 2.$$

Wie nämlich schon Hr. Wüllner¹⁾ hervorgehoben, gilt der von Hrn. O. E. Meyer berechnete Werth nicht für 0° , sondern für etwa 20° . Setzt man $\eta_0 = 0,000 175$, wie die sämmtlichen Beobachtungen als Mittel bei 0° ergaben²⁾, so erhält man nach obiger Gleichung des Hrn. O. E. Meyer den zuletzt angegebenen Werth. Zweitens ist der Werth 0,000 048 4 des Hrn. Grätz nicht exact. Die beiden Apparate des Hrn. Grätz liefern für x_0 ³⁾:

$$0,000 044 5 \text{ und } 0,000 048 2,$$

während Hr. Grätz:

$$0,000 048 4 \text{ und } 0,000 048 3 \text{ gefunden hatte.}$$

Es geben daher alle Beobachtungen, mit Ausnahme des ersten von Hrn. Grätz, grössere Werthe, als die Theorie verlangt. Ob dieser Unterschied durch einen Mangel in den Beobachtungen von x , resp. η oder in einem solchen

1) Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 321. 1878.

2) O. E. Meyer, Kinet. Theorie der Gase. p. 140. 1877.

3) Winkelmann, Wied. Ann. 14. p. 539. 1881.

der Theorie begründet ist, lässt sich noch nicht entscheiden. Dass der Stefan'sche Werth zu gross ist, darf aber jedenfalls angenommen werden, weil die Strahlung bei demselben nicht berücksichtigt ist. Es ist möglich, dass die Glasleitung zu den übrigen Differenzen beigetragen hat, und daher ist es nicht ohne Interesse, die Werthe miteinander zu vergleichen, welche Theorie und Beobachtung für Wasserstoff liefern. Da dieses Gas nahezu siebenmal besser als Luft die Wärme leitet, so macht sich ein Fehler infolge der etwa auftretenden Glasleitung procentisch weniger bemerkbar.

Für den Reibungskoeffizienten des Wasserstoffs bei 0° hat Hr. v. Obermayer¹⁾ 0,000 086 1 gefunden, während die Graham'schen Transpirationsversuche für die gleiche Temperatur 0,000 082 2 lieferten. Nimmt man den Mittelwerth dieser Beobachtungen und setzt nach Hrn. Röntgen für das Verhältniss der specifischen Wärme 1,885, so wird $c_0 = 2,4614$ und daher die Wärmeleitung des Wasserstoffs bei 0° nach der Gleichung von Hrn. O. E. Meyer:

$$x_0 = 0,000 316.$$

Mit diesem theoretischen Werthe stimmen die auf 0° reducierten Beobachtungen:

0,000 330 Kundt und Warburg,

0,000 329 Winkelmann

nahe überein.

Was ferner die mehratomigen Gase angeht, so macht Hr. Grätz folgende Zusammenstellung, (der ich Kohlensäure hinzufüge):

	Wärmeleitung	
	berechnet	beobachtet
Stickoxydul	0,000 042 5	0,000 636 3
Grubengas	82 9	64 7
Aethylen	54 2	41 4
Kohlensäure	40 7	31 7

und erklärt, dass die Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung in der Absorption der betreffenden Gase begründet sei, und dass deshalb die bisher angewandten Methoden

1) v. Obermayer, Wien. Ber. 73. 2. Abth p. 40. 1876.

zur Untersuchung der Wärmeleitung dieser Gase nicht zulässig seien. Die obigen Zahlen der ersten Reihe sind aber ungenau, weil weder die zur Berechnung dienenden Reibungscoefficienten, noch auch die specifischen Wärmen sich auf jene Temperatur beziehen, für welche die beobachtete Wärmeleitung gilt.¹⁾ Hr. Wüllner²⁾ hat von den oben angegebenen Gasen für Stickoxydul, Aethylen und Kohlensäure³⁾ die Wärmeleitung für 0° nach der Gleichung:

$$\alpha_0 = 1,53 \cdot \eta_0 \cdot c_0$$

berechnet und erhält:

Stickoxydul . .	0,000 031 3
Aethylen . .	381
Kohlensäure . .	315

also Werthe, welche ganz bedeutend kleiner sind, als jene oben mit „berechnet“ bezeichneten, und auch noch kleiner als die beobachteten, welche sich auf 7,5° beziehen.

Um eine weitere Vergleichung zu ermöglichen, gebe ich eine Zusammenstellung der relativen Werthe der Wärmeleitung, bezogen auf Luft als Einheit für die gleichen Gase.

Für Luft wurde der Werth 0,000 045 2 eingesetzt. Um den Unterschied zu zeigen, den die Berücksichtigung der Temperatur bei c und η hervorruft, sind auch die Werthe beigefügt, welche von Hrn. O. E. Meyer angegeben wurden. Die beobachteten Werthe beziehen sich auf 7—8°, nur jene von Hrn. Kundt und Warburg auf 0°.

	Relative Werthe der Wärmeleitung				
	berechnet		beobachtet		
	O. E. Meyer	Wüllner	Kundt u. Warburg	Winkel- mann	Stefan
Stickoxydul	0,864	0,693	—	0,691	0,665
Aethylen	1,102	0,843	—	0,788	0,762
Kohlensäure	0,827	0,697	0,588	0,604	0,642

1) Hr. O. E. Meyer, von welchem die berechneten Zahlen herrühren, macht selbst auf diesen Umstand aufmerksam. I. c. p. 196.

2) Wüllner, Wied. Ann. 4. p. 340. 1878.

3) Weshalb Hr. Grätz nur für die Kohlensäure den von Hrn. Wüllner berechneten Werth berücksichtigt, für Stickoxydul und Aethylen aber nicht, habe ich nicht ermitteln können.

Die beobachteten Werthe zeigen folgende Maximaldifferenzen untereinander:

Stickoxydul 4%, Aethylen 4%, Kohlensäure 9%.

Die mittlere Differenz der berechneten Werthe (Wüllner) gegenüber den beobachteten ist folgende:

Stickoxydul 2%, Aethylen 8%, Kohlensäure 12%.

Aus dieser Vergleichung sieht man, dass der Unterschied zwischen Theorie und Beobachtung nur wenig die Differenz überschreitet, welche die verschiedenen Beobachtungen untereinander zeigen. Berücksichtigt man ferner, dass die Kohlensäure, welche die grösste Differenz der relativen Werthe darstellt, bezüglich der absoluten Werthe nichts zu wünschen übrig lässt, so wird man der Auffassung des Hrn. Grätz, dass die absorbirenden Gase eine Bestimmung ihrer Leistungsfähigkeit nach der bisherigen Methode nicht gestatten, nicht zustimmen. Gerade das Aethylen, welches zu den am stärksten absorbirenden Gasen gehört, zeigt durchaus keine Ausnahmestellung, welche sich durch eine starke Differenz geltend macht. Ueberhaupt dürfte eine zuverlässige Erklärung der etwa vorhandenen Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung bei den mehratomigen Gasen jetzt kaum möglich sein, weil die fraglichen Differenzen noch nicht genügend festgestellt sind. So weit sichere Bestimmungen der Grösse c_0 vorliegen, hat sich gezeigt, dass die Differenzen viel kleiner sind, als man anfangs berechnet hat.

Schliesslich möchte ich auf ein Resultat der Gastheorie zurückkommen, welches Hr. Grätz gewonnen zu haben glaubt. Am Schlusse seiner Arbeit heisst es: „Die Wärmeleitung besteht bei den Gasen Luft, Wasserstoff und (bei niederen Temperaturen) auch Kohlensäure in der Uebertragung von nur progressiver Energie, die intramolekulare Energie trägt nur unmessbar wenig zur Wärmeleitung bei.“ Im Zusammenhang hiermit sagt Hr. Grätz p. 233: „Der zweite extreme Fall, den zuerst Clausius bei seiner Theorie der molecularen Stösse der Berechnung zu Grunde gelegt hat, ist der, dass die Wärmeleitung nur von der Energie der progressiven Bewegung abhängt, und dass die Moleküle

beim Zusammenstoss sich nur verschwindend wenig intramolekulare Energie mittheilen.“ „Nach der Clausius'schen Theorie ist der Wärmeleitungscoefficient, wenn man das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz annimmt und möglichst streng rechnet“:

$$\alpha = 1,53 \cdot \eta \cdot c_v$$

Der hiernach berechnete Werth ist 0,000 049 2, und da der von den Herren Kundt und Warburg, sowie der von Hrn. Grätz beobachtete Werth mit diesem nahe übereinstimmt, so kommt Hr. Grätz zu der oben angegebenen Schlussfolgerung. Dieselbe ist aber ganz unbegründet; denn die Grätz'sche Behauptung, die Wärmeleitung hänge nach der Clausius'schen Theorie nur von der Energie der progressiven Bewegung ab, ist unrichtig. Hr. Clausius setzt vielmehr, ebenso wie Maxwell, voraus, dass die progressive und die intramolekulare Energie sich in demselben Verhältniss an der Wärmeleitung betheiligen, in welchem sie in dem Gase stehen, wenn dieses im Gleichgewicht ist, und unter dieser Voraussetzung gilt auch die von Hrn. O. E. Meyer berechnete Formel. Würde der hiernach berechnete Werth durch die Beobachtungen vollkommen bestätigt, so würde man daraus zu schliessen haben, dass die Energie der intramolekularen Bewegung durch die Wärmeleitung ebenso schnell fortgeföhrt wird, wie die der progressiven Bewegung.

Hohenheim, April 1883.

*V. Ueber die Grundgleichungen
der optischen Theorie des Hrn. E. Ketteler;
von W. Voigt.*

In einem kurzen Aufsatz „Ueber den gegenwärtigen Stand der theoretischen Krystalloptik“¹⁾ habe ich die Theorie des Hrn. Ketteler erwähnt und von ihr gesagt, dass ihre Grundgleichungen den Principien der Elasticitätstheorie (d. h. den Principien der allgemeinen Dynamik und der gebräuchlichen Anschauungen über die Constitution der Materie) wider-

1) W. Voigt, Neues Jahrb. f. Mineral. 1. p. 22. 1883.

sprächen. Durch Hrn. Ketteler selbst veranlasst, erlaube ich mir, im Folgenden diese Behauptung etwas näher zu begründen und erachte den Zeitpunkt hierfür um so mehr geeignet, als aus verschiedenen Bemerkungen in seinen letzten Publicationen hervorgeht, dass Hr. Ketteler seine Theorie als gewissermassen abgeschlossen betrachtet.¹⁾

I. Ich beginne mit der Aufstellung der Grundgleichungen der Elasticitätstheorie für ein aus Molekülen zweier verschiedener Arten zusammengesetztes Medium, und zwar, um einiger allgemeiner Betrachtungen willen, in Bezeichnungen, die etwas von den Ketteler'schen abweichen.²⁾

Es seien die ursprünglichen Coordinaten der Moleküle erster und zweiter Art (Aether und Materie): x, y, z und ξ, η, ζ , — ihre Verschiebungscomponenten: u, v, w und U, V, W , — die resp. Massen in der Volumeneinheit: m und μ , — die äusseren Kräfte die auf beide wirken: X', Y', Z' und Ξ', H', Z' , — die Molecularwirkungen, die von den umgebenden gleichartigen Massen ausgehen: X, Y, Z und Ξ, H, Z , — die von den benachbarten ungleichartigen: A, B, C und A, B, Γ , sämmtlich bezogen auf die Volumeneinheit. Dabei ist genauer $X = X_1 - X_0$ d. h. gleich der Differenz der Werthe für den verschobenen und ursprünglichen Zustand; gleicher Weise $\Xi = \Xi_1 - \Xi_0, \dots, A = A_1 - A_0, \dots, A = A_1 - A_0, \dots$

Die Bewegungsgleichungen für das an der Stelle x, y, z befindliche Volumenelement Aether sind dann³⁾:

$$\begin{aligned} m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= X' + X + A \\ m \frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= Y' + Y + B & \text{I.} \\ m \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= Z' + Z + C, \end{aligned}$$

1) Vgl. z. B. E. Ketteler, Wied. Ann. 16. p. 127. 1882.

2) Ich habe nach reiflicher Ueberlegung diese Abweichung für weniger störend gehalten, als eine für gewisse Zwecke ungeeignete Bezeichnung.

3) Setzt man den Aether als incompressibel voraus, so kommen streng genommen noch drei Glieder der Form $\partial L/\partial x$, $\partial L/\partial y$, $\partial L/\partial z$ hinzu, welche aber für Lösungen u, v, w , die der Gleichung $\partial u/\partial x + \partial v/\partial y + \partial w/\partial z = 0$ identisch genügen, verschwinden.

desgleichen für die ponderable Materie:

$$\begin{aligned}\mu \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} &= \Xi' + \Xi + A \\ \mu \frac{\partial^2 V}{\partial t^2} &= H' + H + B \\ \mu \frac{\partial^2 W}{\partial t^2} &= Z' + Z + \Gamma.\end{aligned}\quad \text{I}_b$$

Ist das Volumenelement gross gegen die Wirkungssphäre der Molecularkräfte, so ist in bekannten Bezeichnungen:

$$-X = \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \text{ u. s. f.} \quad \text{I}_c$$

$$\text{ebenso: } -\Xi = \frac{\partial \Xi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Xi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Xi_z}{\partial z} \text{ u. s. f.} \quad \text{I}_d$$

Kann man ferner annehmen, dass die Wirkung A, B, C auf den Aether des Volumenelementes nur von der Materie desselben Volumenelementes herröhrt und umgekehrt, so ist noch ausserdem: $A = -A, B = -B, C = -\Gamma$.

Ich gehe nunmehr zur Besprechung dessen über, was Hr. Ketteler an Stelle jener Bewegungsgleichungen setzt, und schliesse mich dabei hauptsächlich an seine letzte Publication „Optische Controversen“ an.¹⁾

Hr. Ketteler geht aus von zwei Formelsystemen, die er als „das Gesetz der Verwandlung der Schwingungsarbeit der Molecularkräfte“ bezeichnet, und denen er den „Rang dioptrischer Grundgesetze“ beilegt.²⁾

Sie lauten in obiger Bezeichnung, wenn C, C', e, x, v dem Medium individuelle Constanten sind und $\partial^2 \varphi / \partial t^2$ kurz $= \varphi''$ gesetzt wird:

$$\begin{aligned}mu'' + \mu U'' \cdot C' &= e \Delta u = X \\ mv'' + \mu V'' \cdot C' &= e \Delta v = Y \\ mw'' + \mu W'' \cdot C' &= e \Delta w = Z \\ mu'' \cdot C + \mu U'' &= -(xU + vU') = \Xi \\ mv'' \cdot C + \mu V'' &= -(xV + vV') = H \\ mw'' \cdot C + \mu W'' &= -(xW + vW') = Z.\end{aligned}$$

Hier ist $e \Delta u = e(\partial^2 u / \partial x^2 + \partial^2 u / \partial y^2 + \partial^2 u / \partial z^2)$ und analog $e \Delta v, e \Delta w$ das Glied, auf welches sich in isotropen Medien

1) E. Ketteler, Wied. Ann. 18. p. 387. 1883.

2) E. Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 659. 1879.

die Wirkung von Aether auf Aether in Rücksicht auf die acceptirte Bedingung der Incompressibilität $\partial u / \partial x + \partial v / \partial y + \partial w / \partial z = 0$ reducirt, und demgemäss gleich dem oben eingeführten X , Y und Z . Die Ausdrücke $-(\alpha U + \nu U')$, $-(\alpha V + \nu V')$, $-(\alpha W + \nu W')$ enthalten die Wirkung, von Materie auf Materie ausgeübt, entsprechen also dem oben eingeführten Ξ , H , Z . Hr. Ketteler setzt sie zusammen aus einer Kraft, die, der Entfernung aus der Ruhelage proportional, die ponderablen Moleküle in jene zurückzuführen strebt und einer ihrer absoluten Geschwindigkeit entgegengesetzt und proportional wirkenden Reibungskraft; dass diese beiden Annahmen den Grundvorstellungen der Elasticitätstheorie widersprechen, habe ich gelegentlich der Besprechung der optischen Theorien des Hrn. Lommel¹⁾ ausführlich erörtert, will hier also nur auf jene verweisen und mich auf dasjenige beschränken, was Hrn. Ketteler's Theorie von derjenigen Hrn. Lommel's unterscheidet.

Ein Blick auf die Formeln zeigt, dass in ihnen keine Kräfte vorkommen, welche zwischen Aether und Materie wirken. Hr. Ketteler setzt sie keineswegs verschwindend, denn er spricht an vielen Stellen von der Wechselwirkung beider Systeme von Molekülen, er meint aber augenscheinlich, eine hinreichende Zahl Gesetze bilden zu können, in denen sie nicht vorkommen. Hierin liegt ein Fehler. Selbst wenn man die drei Relationen (I_a) gelten lässt, kann man aus den sechs Gleichungen (I_a) und (I_b) nicht sechs andere ableiten, welche die Componenten A , B , C nicht enthalten, sondern nur drei.²⁾ Dass Grössen von der Art der A , B , C in den

1) W. Voigt, Wied. Ann. 17. p. 471 und 475. 1882.

2) Diese drei möglichen Formeln bilden die Grundlage der Theorie des Hrn. Boussinesq. Sie lauten zunächst da $X' = \Xi' = 0$ u. s. f.: $m\alpha'' + \mu U'' = X + \Xi$, $m\nu'' + \mu V'' = Y + H$, $m\omega'' + \mu W'' = Z + Z$.

Hr. Boussinesq nimmt noch an, dass die Ξ , H , Z neben X , Y , Z klein seien und verfügt dann über die Werthe der Ausdrücke $\mu U''$, $\mu V''$, $\mu W''$ willkürlich, um eine Form zu erhalten, welche die beobachteten Erscheinungen abzuleiten gestattet. Bei diesem Verfahren versteckt sich aber die physikalische Bedeutung der eingeführten Hypothesen vollständig. Vgl. Boussinesq, Compt. rend. 65. p. 285 u. 672; Liouville J. (2) 13. p. 313, 340 u. 425; 18. p. 361 u. s. f.

die $\partial y / \partial U'$, ein-
ben
nen
pro-
ren
gen-
iese
äts-
ung
er-
auf
von
eine
rie
end,
ung
lich,
nen
enn
den
ten,
lern
den
eorie
:
+ Z.
Y, Z
U',
beob-
ver-
messen
Liou-

sechs Ketteler'schen Formeln sich nicht finden, ist also bereits ein Widerspruch mit der Elasticitätstheorie. Er ist aber nicht der einzige: es sind vielmehr auch die Componenten X, Y, Z und Ξ, H, Z im Widerspruch mit den Grundgleichungen (I) eingeführt. Löst man die sechs Gleichungen des Hrn. Ketteler nach den sechs einzelnen Beschleunigungen auf, so erhält man, wenn man kurz $1 - CC' = 1/f$ setzt:

$$mu'' = Xf - \Xi f C' \text{ u. s. f. und } \mu U'' = -XfC + \Xi f \text{ u. s. f.}$$

Da die Größen C und C' keineswegs Null sind, so ist in diesen Formeln kein einziges Glied rechts mit den Elasticitätsgleichungen (I) verträglich.

Es scheint nicht überflüssig, die Ursache dieses ungünstigen Resultates aufzusuchen. Ich beschränke mich aber auf die Discussion der letzten der drei¹⁾ von Hrn. Ketteler gegebenen Ableitungen seiner dioptrischen Grundgesetze, da sie als die „kürzeste, zwingendste und allgemeinste“ bezeichnet wird und nichts von dem complicirten physikalischen Apparat benutzt, der bei den beiden anderen aufgeboten wird.

Hr. Ketteler geht a. a. O. aus von den Gleichungen (in unserer Bezeichnung):

$$mu'' = X \quad \mu U'' = \Xi \quad 14K.$$

— wie erwähnt ohne Einführung einer Wechselwirkung zwischen Aether und Materie. Augenscheinlich liegt dieser Vernachlässigung eine unstatthafte Anlehnung an die Probleme der Hydrodynamik zum Grunde, bei denen eine Wechselwirkung zwischen festen und flüssigen Theilen nicht eingeführt wird und doch ein Druck der letzteren gegen die ersten resultirt. Aber Hr. Ketteler benutzt nicht die Gleichungen der Hydrodynamik, sondern die der Elasticitätstheorie, und somit ist jene Vernachlässigung unrichtig.

Seine Formeln (14) multiplicirt Hr. Ketteler mit willkürlichen Verrückungen δu , δU und summirt sie, bildet so seine Gleichung (15):

$$mu'' \delta u + \mu U'' \delta U = X \delta u + \Xi \delta U \quad 15K.$$

1) Ketteler, Wied. Ann. 7. p. 659. 1879; 18. p. 399 u. 404. 1883. Die aus Letzterem entlehnten Formeln sind mit den Nummern versehen, die sie dort haben, unter Zufügung des Buchstabens K .

und fährt dann fort: „Wir wollen dieselben sofort auf die beiden in Wechselwirkung stehenden Kräfte X, Ξ der Massen m, μ des früheren Systems in Anwendung bringen.“ Gehen wir, ohne uns an den Ausdruck „zwei in Wechselwirkung stehende Kräfte“ zu stossen, zu den Anwendungen über; es sind kurz gesagt die folgenden beiden:

1) Wirkt nur die erstere Kraft X , so treten Beschleunigungen ein, die die Beziehung ergeben:

$$X \delta u_1 = m u'' \delta u_1 + \mu U'' \delta U_1, \text{ oder } \delta U_1 / \delta u_1 = C' \text{ gesetzt:} \\ X = m u'' + \mu U'' C'$$

2) Wirkt nur die Kraft Ξ , so folgt:

$$\Xi \delta U = m u'' \delta u + \mu U'' \delta U, \text{ oder } \delta u / \delta U = C' \text{ gesetzt:} \\ \Xi = m u'' C + \mu U''$$

16K.

Aber diese beiden Formeln sind doch nichts weniger als Anwendungen der Gleichung (15 K) oder ihrer Grundlage (14 K). Denn wirkt Ξ nicht, so ist eben $U'' = 0$, und wirkt X nicht, so ist $u'' = 0$. Die Ableitung dieser zwei Formeln (16 K) aus (15 K) ist also ein blosser Schein.

Auch als Principe, ohne diese Ableitung eingeführt, sind sie in der Bedeutung, die ihnen Hr. Ketteler beilegt, meines Erachtens unhaltbar, denn wie ist es begreiflich, dass die Beschleunigungen u'' und U'' , die in der ersten Formel (16 K) der alleinigen Wirkung von X entsprechen, in der zweiten der alleinigen Wirkung von Ξ , in beiden einander gleich und überdies mit denen identisch sein sollen, die bei gleichzeitiger Wirkung beider Kräfte im gegebenen Problem eintreten? Und wiederum, wenn man sich hier von überzeugen könnte, wie wird man der Folgerung des Hrn. Ketteler zustimmen können, dass dann die Verhältnisse der gleichzeitigen Verschiebungen $\delta u / \delta U = C$ und $\delta u_1 / \delta U_1 = 1/C'$ doch nicht gleich sein sollen?

Meiner Ansicht nach sind dies alles Uebelstände, welche für sich ganz allein ausreichen, um die Ketteler'sche Theorie des Lichtes unhaltbar erscheinen zu lassen, ohne noch eine einzige Folgerung aus ihren Grundgleichungen untersucht zu haben.

II. Ich gehe nunmehr dazu über, den zweiten Grundpfeiler der Ketteler'schen Lichttheorie, die Grenzbe-

dingungen zu prüfen, und beginne, wie bei der ersten Untersuchung, damit, dasjenige aufzustellen, was die Elastizitätstheorie hierfür fordert.

Das Medium, welches wir betrachten, ist dasselbe, das oben vorausgesetzt war; ein gleichförmiges Gemisch zweier Arten von Molekülen (Körper und Aether). Stossen zwei derartige Medien längs einer beliebigen Fläche zusammen, so sind im allgemeinen verschiedene Möglichkeiten für ihr Verhalten gegeben. Bei den Problemen der Optik denkt man die eine Substanz (den Aether) in beiden Medien als wesentlich gleich, sodass sie aus einem Medium ins andere herüberströmen kann, ohne dass dadurch die Grenze, die nur durch die ponderablen Theile bestimmt wird, verschoben würde. Zerlegt man die Verschiebungen in eine Componente parallel, eine normal zur Grenze, so unterscheidet man bezüglich der ersten in der Elasticitätslehre einander nur berührende oder miteinander fest verbundene Körper; für erstere sind die beiden Verschiebungscomponenten parallel der Grenze in beiden Medien gleich, für letztere können sie verschieden sein. Da man bei Schwingungsbewegungen, selbst in Flüssigkeiten, der ersten Annahme meist bepflichtet, ist auch bei optischen Problemen keine Veranlassung vorhanden, von ihr abzuweichen, und man setzt daher, falls man die Grenze zwischen dem h . und k . Medium in einem zusammengesetzten System betrachtet, und mit s ein beliebiges, in der Grenze gelegenes Linienelement bezeichnet, sowohl für Aether als ponderable Materie:

$$\begin{aligned} & \bar{u}_h \cos(s, x) + \bar{v}_h \cos(s, y) + \bar{w}_h \cos(s, z) \\ &= \bar{u}_k \cos(s, x) + \bar{v}_k \cos(s, y) + \bar{w}_k \cos(s, z), \quad \text{IIa} \\ & \bar{U}_h \cos(s, x) + \bar{V}_h \cos(s, y) + \bar{W}_h \cos(s, z) \\ &= \bar{U}_k \cos(s, y) + \bar{V}_k \cos(s, y) + \bar{W}_k \cos(s, z). \end{aligned}$$

Was die Componente normal zur Grenze betrifft, so ist für zusammenhängende ponderable Massen ebenso die Gleichheit für beide Medien einzuführen. Für den Aether werden nach seinen oben erörterten Eigenschaften für die Formulirung behufs der Anwendung zwei verschiedene Fälle unterschieden.

1. Hat der Aether in beiden Medien die gleiche Dichtigkeit, so wird in der Grenze selbst und ebenso in unendlich kleiner Entfernung von derselben eine Gleichheit der normalen Componenten (eventuell eine Verschiedenheit nur um Grössen zweiter Ordnung) stattfinden. Denn wäre dies nicht der Fall, so würde in der Grenze eine vollständige Trennung beider Theile, welche einen leeren Raum entstehen lässt, abwechseln mit einer Ineinanderverschiebung, welche in demselben Raume gleichzeitig Aether aus beiden Körpern existiren lässt. Letzteres erscheint besonders unzulässig, wenn man bedenkt, dass man dem Aether Incompressibilität beilegt.

2. Hat der Aether in beiden Medien verschiedene Dichtigkeit, d. h. nimmt man an, dass die Molecularwirkung der ponderablen Theile gross genug sei, um seine elastischen Kräfte in merklicher Weise zu überwinden, so wird zwar in der Grenze selbst auch dann noch die Gleichheit der Normalcomponenten statthaben, es wird aber diesseits und jenseits eine so schnelle Aenderung stattfinden, dass man diesen ganzen Bereich nicht nach den Grundgleichungen der Elasticitätstheorie behandeln kann, sondern durch zwei der Grenze sehr nahe und parallele Flächen aus dem System ausschneiden muss. Man weist dann unter gewissen Voraussetzungen nach, dass an diesen beiden Flächen die Normalcomponenten der Verrückungen des Aethers gegen die Materie bis auf Grössen zweiter Ordnung den Dichtigkeiten des Aethers in beiden Medien indirect proportional sein müssen.¹⁾

Es gilt demnach für beide Fälle:

$$\begin{aligned} & m_h [(\bar{u}_h - \bar{U}_h) \cos(n, x) + (\bar{v}_h - \bar{V}_h) \cos(n, y) + (\bar{w}_h - \bar{W}_h) \cos(n, z)] \\ & = m_s [(\bar{u}_s - \bar{U}_s) \cos(n, x) + (\bar{v}_s - \bar{V}_s) \cos(n, y) + (\bar{w}_s - \bar{W}_s) \cos(n, z)] \end{aligned}$$

aber:

$$\begin{aligned} & \bar{U}_h \cos(n, x) + \bar{V}_h \cos(n, y) + \bar{W}_h \cos(n, z) \\ & = \bar{U}_s \cos(n, x) + \bar{V}_s \cos(n, y) + \bar{W}_s \cos(n, z). \end{aligned}$$

II_b

Wenn Hr. Ketteler nun, indem er die *XY*-Ebene zur Grenze zweier Medien macht, die Grenzbedingungen formulirt:

$$\bar{u}_h = \bar{u}_s, \quad \bar{v}_h = \bar{v}_s, \quad \bar{w}_h \leqq \bar{w}_s$$

1) Vergl. Cornu, Ann. de chim. et de phys. (4) 11, p. 283. 1867.

und doch den Aether in beiden Medien von gleicher Dichte und incompressibel annimmt, so tritt er damit zu den allgemein angenommenen Anschauungen der Elasticitätstheorie in offensichtlichen Widerspruch und müsste doch zum mindesten einen Versuch der Rechtfertigung seiner Annahme machen.

Ein zweites System Grenzgleichungen erhält man gemäss der Elasticitätstheorie im ersten der oben unterschiedenen Fälle, dass der Aether in den verschiedenen Medien dieselbe Dichtigkeit besitzt, durch die Betrachtung des Gleichgewichts oder der Bewegung eines sehr niedrigen Prismas, welches man über einem Element d_{hk} der Grenze zwischen dem h . und k . Körper construirt denkt. Ist dessen Höhe dn sehr klein gegen $\sqrt{d_{hk}}$, so sind in den bezüglichen Gleichungen alle Terme, welche diese Höhe dn oder gar das Volumen $d_{hk} dn$ als Factor enthalten, klein neben den in d_{hk} multiplicirten, und es bleibt, falls man A_{hk} , A_{hk} etc. die Componenten der Kräfte nennt, die der Aether (resp. die Materie) des Elementes durch den Einfluss der diesseits und jenseits d_{hk} gelegenen verschiedenen Materie (resp. verschiedenen Aethers) erfährt, und \bar{X} , Ξ die von aussen auf die betr. Grenzelemente ausgeübten Druckkräfte, für die Grenzgleichungen die Form:

$$\begin{array}{l|l} X_{n_h}^{(h)} + X_{n_k}^{(k)} + A_{hk} + \bar{X} = 0 & \Xi_{n_h}^{(h)} + \Xi_{n_k}^{(k)} + A_{hk} + \bar{\Xi} = 0 \\ Y_{n_h}^{(h)} + Y_{n_k}^{(k)} + B_{hk} + \bar{Y} = 0 & \text{III}_a \quad H_{n_h}^{(h)} + H_{n_k}^{(k)} + B_{hk} + \bar{H} = 0 \quad \text{III}_b \\ Z_{n_h}^{(h)} + Z_{n_k}^{(k)} + C_{hk} + \bar{Z} = 0 & Z_{n_h}^{(h)} + Z_{n_k}^{(k)} + \Gamma_{hk} + \bar{Z} = 0. \end{array}$$

Hierin ist $A_{hk} + A_{hk} = B_{hk} + B_{hk} = C_{hk} + \Gamma_{hk} = 0$.

Solange die A_{hk} ... unbestimmt blieben, sind aus diesen Gleichungen nur drei Bedingungen für die X_n .. und Ξ_n ... abzuleiten. Es gilt nämlich:

$$X_{n_h}^{(h)} + X_{n_k}^{(k)} + \Xi_{n_h}^{(h)} + \Xi_{n_k}^{(k)} + \bar{X} + \bar{\Xi} = 0$$

und Analoges für Y und Z , aber diese Formeln reichen zur Bestimmung der durch die Grenze fortgepflanzten Bewegung nicht aus. Fresnel und Neumann haben bekanntlich in dem analogen Falle das Princip benutzt, „dass bei dem Act der Reflexion und Berechnung keine lebendige Kraft ver-

loren geht“, welchem Hr. Kirchhoff¹⁾ die neue Form gegeben hat, dass „die Arbeit der Kräfte, welche die ponderable Materie beider Mittel in der Grenze auf den Aether ausübt, verschwindet.“ Aber wir können dies Princip nicht in derselben Form einführen, wie die Genannten, weil wir nicht von vorn herein die Möglichkeit des Mitschwingens der ponderablen Massen ausschliessen wollen, sondern werden den Satz von der Erhaltung der lebendigen Kraft für die Schwingungen von Aether und Materie aussprechen müssen.

Die Gleichung der lebendigen Kraft in dieser Form zu bilden, multiplicire ich die Gleichungen (I_a) und I_b) mit:

$$\frac{\partial u}{\partial t}, \frac{\partial v}{\partial t}, \frac{\partial w}{\partial t}, \frac{\partial U}{\partial t}, \frac{\partial V}{\partial t}, \frac{\partial W}{\partial t},$$

addire sie, integriere sie über den Raum jedes einzelnen homogenen Theiles (h) des elastischen Systems und summire sie dann über alle — multiplicire ferner die Gleichungen (III_a) und (III_b) resp. mit:

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t}, \frac{\partial \bar{v}}{\partial t}, \frac{\partial \bar{w}}{\partial t}, \frac{\partial \bar{U}}{\partial t}, \frac{\partial \bar{V}}{\partial t}, \frac{\partial \bar{W}}{\partial t},$$

addire sie, integriere sie über die ganze Grenze (hk), auf die sie sich beziehen, und summire sie dann über alle Grenzen des Systems — und zähle endlich beide Summen zusammen. Das Resultat lässt sich in der Form schreiben:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = S_a + S_b + S_i + S_j.$$

Darin ist:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \sum_h \int dr_h \left(\frac{m}{2} \frac{\left[\left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 \right]}{\partial t} + \frac{\mu}{2} \frac{\left[\left(\frac{\partial U}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial t} \right)^2 \right]}{\partial t} \right)_h,$$

der Zuwachs der gesamten lebendigen Kraft bezogen auf die Zeiteinheit,

$$S_a = \sum_h \int dr_h \left[\left(X' \frac{\partial u}{\partial t} + Y' \frac{\partial v}{\partial t} + Z' \frac{\partial w}{\partial t} \right) + \left(\Xi \frac{\partial U}{\partial t} + \Upsilon \frac{\partial V}{\partial t} + \Zeta \frac{\partial W}{\partial t} \right) \right]_h,$$

die Arbeit der äusseren,

$$S_d = \sum_{hk} \int d\sigma_{hk} \left[\left(\bar{X} \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \bar{Y} \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{Z} \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} \right) + \left(\bar{\Xi} \frac{\partial \bar{U}}{\partial t} + \bar{\Upsilon} \frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + \bar{\Zeta} \frac{\partial \bar{W}}{\partial t} \right) \right]_h,$$

die der Oberflächendruckkräfte. Es ist weiter:

1) G. Kirchhoff, Abb. d. Berl. Acad. 1876. p. 74.

$$S_i = \sum_h \int dr_h \left[\left(\frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \right) \frac{\partial u}{\partial t} + \dots + \dots \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial \Xi_x}{\partial x} + \frac{\partial \Xi_y}{\partial y} + \frac{\partial \Xi_z}{\partial z} \right) \frac{\partial U}{\partial t} + \dots + \dots \right]_h \\ + \sum_{hk} \int do_{hk} \left[\left(\bar{X}_{n_h}^{(h)} + \bar{X}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial u}{\partial t} + \dots + \dots \right. \\ \left. + \left(\bar{\Xi}_{n_h}^{(h)} + \bar{\Xi}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial U}{\partial t} + \dots + \dots \right]_{hk}$$

die Arbeit der inneren, zwischen gleichartigen Theilen (Aether oder Materie) wirkenden Kräfte, und endlich:

$$S_j = \sum_h \int dr_h \left[A \frac{\partial (u - U)}{\partial t} + B \frac{\partial (v - V)}{\partial t} + C \frac{\partial (w - W)}{\partial t} \right]_h \\ = \sum_{hk} \int do_{hk} \left[\bar{A}_{hk} \frac{\partial (u - U)}{\partial t} + \bar{B}_{hk} \frac{\partial (v - V)}{\partial t} + \bar{C}_{hk} \frac{\partial (w - W)}{\partial t} \right]_{hk}$$

die Arbeit der Wechselwirkungen zwischen verschiedenartigen Theilen.

Das Prinzip der Erhaltung der Energie, welches Herr Kirchhoff als gültig annimmt, verlangt, dass S_i und S_j auf die Form vollständiger Differentialquotienten nach der Zeit zu bringen sind. Dies wird bekanntlich hinsichtlich der Grösse S_i erreicht, indem man den Druckkomponenten die Eigenschaft beilegt, ein Potential zu haben, nämlich, wenn F und Φ vorläufig unbestimmte Functionen der Verrückungen bezeichnen, und man abgekürzt setzt:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = x_x, \quad \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial y} = x_y = y_x, \quad \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = x_z = z_x \text{ etc. und:} \\ \frac{\partial U}{\partial x} = \xi_x, \quad \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} = \xi_y = \nu_x, \quad \frac{\partial W}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial z} = \xi_z = \zeta_x \text{ etc.,}$$

die Gleichungen zu erfüllen:

$$X_x = \frac{\partial F}{\partial x_x}, \quad X_y = Y_z = \frac{\partial F}{\partial y_x}, \quad X_z = Z_x = \frac{\partial F}{\partial z_x} \text{ etc. und:} \\ \Xi_x = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_x}, \quad \Xi_y = H_x = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_y}, \quad \Xi_z = Z_x = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi_z} \text{ etc.}$$

Was die Grösse S_j betrifft, so verlangt die Erfüllung des Principes gewisse Eigenschaften der Componenten A , B , C , auf welche hier nicht eingegangen werden soll, und eine bestimmte Natur der A_{hk} , B_{hk} , C_{hk} . Eine specielle Ver-

fügung über letztere trifft Hr. Kirchhoff (der die ersteren nicht einführt), indem er das letzte Integral, nämlich die Arbeit der in der Grenze wirksamen Molecularkräfte zwischen Materie und Aether für jedes Flächenelement gleich Null setzt. In den $X_x \dots$ und $\Xi_x \dots$ drückt sich dies nach Gl. (II_c) und (II_d) aus, wenn man die $\Xi \dots$ und $\bar{X} \dots$ hingeläßt:

$$\begin{aligned} & \left(\bar{X}_{n_h}^{(h)} + \bar{X}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} + \left(\bar{Y}_{n_h}^{(h)} + \bar{Y}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \left(\bar{Z}_{n_h}^{(h)} + \bar{Z}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial \bar{w}}{\partial t} \\ & = \left(\Xi_{n_h}^{(h)} + \Xi_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial \bar{U}}{\partial t} + \left(\bar{H}_{n_h}^{(h)} + \bar{H}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial \bar{V}}{\partial t} + \left(\bar{Z}_{n_h}^{(h)} + \bar{Z}_{n_k}^{(k)} \right) \frac{\partial \bar{W}}{\partial t} \end{aligned} \quad \text{III}_{1e}$$

Auf einen ganz analogen Ausdruck kommt man, ausgehend von der zweiten Annahme, dass der Aether in den beiden Medien verschiedene Dichten besitzt. Hier kann man das oben p. 699 eingeführte Elementarprisma nicht mehr als starr betrachten, die Gleichungen (III_a und III_b) sind also nicht aufzustellen. Man muss vielmehr von den Bewegungsgleichungen für die einzelnen Moleküle des Volumenelementes ausgehen (die ich nicht hinschreibe, um nicht neue Bezeichnungen einführen zu müssen), jede mit dem für sie geltenden:

$$\frac{\partial u}{\partial t}, \quad \frac{\partial v}{\partial t}, \quad \frac{\partial w}{\partial t}, \quad \frac{\partial U}{\partial t}, \quad \frac{\partial V}{\partial t}, \quad \frac{\partial W}{\partial t},$$

multipliciren und alle, die sich auf das betrachtete Element beziehen, addiren. Beachtet man dann, wie oben, die Größenordnung der einzelnen Glieder dieser Summen, beachtet man ferner, dass alle Wechselwirkungen zwischen Molekülen derselben Art, die innerhalb des Elementes liegen, in der Summe verschwinden, diejenigen aber, die von außerhalb gelegenen Molekülen herrühren, sich zu unsren X_n , Y_n , Z_n , Ξ_n , H_n , Z_n zusammensetzen, so erhält man schliesslich sechs Gleichungen der Form:

$$\bar{X}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial u_h}{\partial t} + \bar{X}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial u_k}{\partial t} + \sum^i (A_{h_k})_i \frac{\partial u_i}{\partial t} = 0.$$

Hierin bezieht sich die Summe Σ auf alle die Wirkungen, welche die einzelnen Moleküle (i) von der zu beiden Seiten der Grenze verschiedenen Materie erleiden, die Kräfte $\bar{X} \dots$ und Ξ sind als bei diesen Voraussetzungen schwer denkbar sogleich weggelassen. Mit diesen Glei-

chungen kann man genau wie oben die Gleichung der lebendigen Kraft bilden und erhält unter Einführung der Kirchhoff'schen Hypothese analog der Bedingung:

$$\begin{aligned}
 & \bar{X}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial \bar{u}_h}{\partial t} + \bar{X}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial \bar{u}_k}{\partial t} + \bar{Y}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial \bar{v}_h}{\partial t} + \bar{Y}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial \bar{v}_k}{\partial t} \\
 & + \bar{Z}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial \bar{w}_h}{\partial t} + \bar{Z}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial \bar{w}_k}{\partial t} \\
 & + \bar{\Xi}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial \bar{U}_h}{\partial t} + \bar{\Xi}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial \bar{U}_k}{\partial t} + \bar{H}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial \bar{V}_h}{\partial t} + \bar{H}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial \bar{V}_k}{\partial t} \\
 & + \bar{L}_{n_h}^{(h)} \frac{\partial \bar{W}_h}{\partial t} + \bar{L}_{n_k}^{(k)} \frac{\partial \bar{W}_k}{\partial t} = 0. \quad | \text{III}_{2e}
 \end{aligned}$$

Das sind für die beiden möglichen Annahmen die Gleichungen, die man aus dem Princip der Energie herleiten kann.

Vergleichen wir hiermit die vierte Grenzbedingung des Hrn. Ketteler. Er sagt l. c. p. 633:

„Stellen wir nun nach Kirchhoff den Grundsatz auf, dass an der Grenzfläche selbst . . . keine Arbeit geleistet wird, welche als solche für die Wellenbildung verloren ginge, so wird sich diesem Princip in folgender Weise entsprechen lassen.“

Hr. Ketteler legt nun die Grenze in die XY -Ebene und stellt als Ausdruck des Kirchhoff'schen Principes die Gleichung (III K) auf, die in unserer Bezeichnung lautet:

$$\left(X_z \frac{\partial u}{\partial t} + Y_z \frac{\partial v}{\partial t} + Z_z \frac{\partial w}{\partial t} \right)_h = \left(X_z \frac{\partial u}{\partial t} + Y_z \frac{\partial v}{\partial t} + Z_z \frac{\partial w}{\partial t} \right)_k.$$

Diese Formel ist zwar mit einer Kirchhoff'schen¹⁾ identisch, ist aber trotzdem kein Ausdruck des Kirchhoff'schen Principes, weil Hr. Kirchhoff die ponderablen Massen ruhend, Hr. Ketteler aber bewegt einführt. Sie ist bei Hrn. Ketteler überhaupt keine Folge der Elasticitätstheorie, sondern eine willkürliche Annahme. Sie bildet auch nicht, wie Hr. Ketteler wohl meint²⁾, bei seinen Voraussetzungen einen Ausdruck für das durch die Beobachtung wahrscheinlich gemachte Gesetz von der Erhaltung der lebendigen Kraft der Aetherbewegung bei Reflexion und Brechung (was

1) G. Kirchhoff, l. c. p. 75.

2) E. Ketteler, l. c. p. 634.

als Motivirung ihrer Einführung gelten könnte), welches in leicht verständlichen Abkürzungen lautet:

$$T_e = T_r + T_d,$$

sondern für die Relation:

$$\frac{(T_e - T_r)}{\omega_e^2} = \frac{T_d}{\omega_d^2},$$

wenn ω_e und ω_d die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im ersten und zweiten Mittel bezeichnen. Dies bemerkt Hr. Ketteler auch später¹⁾ selbst, nimmt aber daran keinen Anstoss, sondern sucht die Abweichung durch die Einwirkung der Bewegung der ponderablen Massen zu erklären, obgleich dieselbe in seiner Grenzgleichung (IV) gerade vernachlässigt ist.

Endlich ist bei der Anwendung dieses Principes zur Aufstellung der definitiven Grenzgleichungen noch eine Willkür zu verzeichnen.²⁾ Hr. Ketteler wendet (p. 634) das Princip an, dass Drehungsbewegungen in einer Coordinaten-ebene im ersten Medium nur Drehungen in derselben Ebene im zweiten Medium hervorrufen können, um seine Endgleichungen (IVK) zu erhalten. Aber obgleich er ausdrücklich dieses Princip als nur für isotrope Medien gültig hingestellt hat, finden wir die Grenzbedingungen (IVK) auf p. 643 als für alle (krystallinische und isotrope) Medien geltend angeführt.

Das Vorstehende dürfte genügen, um die an die Spitze dieser Zeilen gestellte Behauptung zu erweisen, dass die Grundgleichungen der optischen Theorien des Hrn. Ketteler, weit entfernt, strenge aus den Sätzen der Elasticitätslehre abgeleitet zu sein, denselben vollständig widersprechen.

Königsberg i. Pr., April 1883.

1) Ketteler, l. c. p. 644.

2) Dass Hr. Ketteler ebenda (p. 633) den Ausdruck:

$$\frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial t} \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial t} \frac{\partial w}{\partial z}$$

in Rücksicht auf die Bedingung:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

allgemein gleich Null setzt, sei nur nebenbei erwähnt.